

f/d 13 Sept. ~~2000~~ 1999

Translation for

WO 98/41682

BAKER & BOTTS, L.L.P.
30 ROCKEFELLER PLAZA
NEW YORK, NEW YORK 10112

TO ALL WHOM IT MAY CONCERN:

Be it known that WE, FRANÇOIS-JACQUES CORDONNIER and ERIC DEPRAETERE, citizens of France, whose post office addresses are 53, Rue de Durtol, F-63100 Clermont-Ferrand, France; and 4, Rue de la Limagne, F-63260 Thuret, France, respectively, have invented an improvement in

HYBRID STEEL CORD FOR TIRES

of which the following is a

SPECIFICATION

BACKGROUND OF THE INVENTION

This is a continuation of EP98/01462, filed March 13, 1998.

The present invention relates to steel cords intended in particular for the reinforcement of articles made of plastic and/or rubber, especially tire envelopes. It relates more particularly to cords for the reinforcement of the carcass of such tire
5 envelopes.

More precisely, the invention concerns hybrid steel cords, i.e. ones comprising wires of steels of different types, the said cords having endurance greater than that of conventional steel cords for tires.

Conventional steel cords for tires have been described in numerous documents. In a known way, they consist of pearlitic (or ferritic-pearlitic) carbon steel wires, hereinafter referred to as "carbon steel", with carbon contents normally between 0.2% and 1.2% (% by weight), and whose diameters normally range from 0.10 to 0.50 mm (millimeters). Such wires are required to possess a very high tensile strength, generally of at least 2000 MPa and preferably more than 2500 MPa, obtained due to the structural hardening that takes place during the cold-drawing process. The wires are then assembled together in the form of cables or strands, and the steels used must therefore also possess sufficient ductility in torsion.

As is known, these steel cords are subjected to large stresses when the tires are rolling, notably to repeated bending or variations of curvature which cause the wires to rub against one another and undergo wear and fatigue (phenomena summarized by the term "fatigue-fretting"). Furthermore, the presence of humidity plays an important part by inducing corrosion and accelerating the above degradation process (a phenomenon known as "fatigue-corrosion") compared with utilization in a dry atmosphere. All these known fatigue phenomena, hereinafter summarized as "fatigue-fretting-corrosion", result in a progressive degeneration of the mechanical properties of the cords and, under the most severe rolling conditions, can affect their lifetime.

To improve the life of tire envelopes with a metallic carcass, in which repeated bending stresses can be particularly severe, patent application EP-A-648 891 proposed steel cords with improved endurance and corrosion resistance, consisting of stainless steel wires whose composition and microstructure confer upon these stainless

steel wires both the tensile strength and the torsional ductility required to replace carbon steel wires; in particular, the microstructure of the stainless steel contains at least 20% and preferably at least 50% by volume of martensite.

Compared with conventional cords made with carbon steel wires, the
5 cords made with such stainless steel wires with at least 20% by volume of martensite have improved endurance due to better resistance of the stainless steel wires to fatigue-fretting corrosion compared with the resistance shown by carbon steel-wires. This improved resistance considerably increases the tire life.

However, compared with the said conventional carbon steel wire cords,
10 the cords according to EP-A-648 891 have the disadvantage of being expensive because of the composition of the steel and the process for obtaining the wires; the said application, moreover, suggests briefly that to reduce the cost, hybrid steel cords should be used consisting only in part of stainless steel wires with at least 20% by volume of martensite, while the remainder can consist of carbon steel wires.

15 The cost of these particular stainless steel wires is higher, mainly because of the additional transformation stages needed in order to obtain, by cold-drawing, a microstructure with a high martensite content. Besides, it is known that the more a stainless steel is transformed, notably by drawing, the more it hardens and the more difficult it becomes to transform at each subsequent stage; this may cause problems with
20 the drawing dies, notably more rapid die wear, and so increase the wire-drawing costs.

All these disadvantages, taken together, of course have an adverse effect on the cost of the tires themselves.

SUMMARY OF THE INVENTION

The objective of the present invention is to reduce the above
disadvantages by proposing new steel cords whose endurance is appreciably improved
compared to that of conventional cords comprising only carbon steel wires. the endurance
5 of the cords according to the invention being very close to that of the cords according to
EP-A-648 891 mentioned earlier, the said cords being formed using specific stainless
steel wires, but ones obtainable at definitely less cost.

The applicants found during the course of research that, surprisingly, the
use of at least one stainless steel wire in a steel cord comprising carbon steel wires
10 improves the fatigue-fretting-corrosion resistance of the carbon steel wires in contact with
the stainless steel wire. The endurance properties of the steel cord itself are consequently
globally improved, as also is the life of tires reinforced with such cords.

Due to this unexpected effect of the stainless steel wire, the hybrid cords
of the invention can comprise a majority of carbon steel wires which bear most of the
15 load, and only a limited number of stainless steel wires, or even just one, whose role is to
improve the fatigue-fretting-corrosion resistance of the carbon steel wires by simple
contact with them.

Furthermore, since the stainless steel wires no longer have to be load-
bearing in contrast to those of the cords in the aforementioned application EP-A-648 891,
20 an entirely advantageous result is that the initial stainless steel need no longer be severely
transformed so as to obtain a microstructure with a high martensite content; neither is it
necessary to use specific stainless steels capable of giving such a high-martensite

microstructure after cold-drawing. Thus, stainless steel wires obtained by less costly processing methods can advantageously be used.

Consequently, a first object of the invention is a hybrid steel cord comprising, on contact with one or more carbon steel wire(s), at least one stainless steel wire whose microstructure contains less than 20% by volume of martensite.

A second object of the invention is the use, in a steel cord, of at least one stainless steel wire to improve by contact the fatigue-fretting-corrosion resistance of one or more carbon steel wire(s), this use being applicable with any type of stainless steel wire and not being limited in particular to a stainless steel wire whose microstructure contains less than 20% by volume of martensite.

Another object of the invention is a method for improving, in a steel cord, the fatigue-fretting-corrosion resistance of one or more carbon steel wire(s), characterized in that during the manufacture of the said cord, at least one stainless steel wire is incorporated in it by addition or substitution, such that the said stainless steel wire is in contact with the said carbon steel wire(s).

The invention also concerns the use of cords in accordance therewith for the reinforcement of articles made from plastic and/or rubber, for example pipes, belts, tire envelopes, and reinforcement plies designed notably to reinforce the crown or carcass of such envelopes.

The invention also concerns the said articles made of plastic and/or rubber themselves when reinforced with cords according to the invention, notably tire envelopes and their carcass reinforcement plies, more particularly when intended for commercial

vehicles such as vans, trucks, trailers, underground vehicles, and equipment for transport, maintenance or civil engineering.

The invention will be readily understood from the description and embodiments below.

5 DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

I. DEFINITION AND TESTS

I-1. Dynamometric measurements

The measurements of breaking force, designated F_m (in N), tensile strength R_m (in MPa) and elongation after break A (in %) are carried out in tension in
10 accordance with AFNOR method NF A 03-151 of June 1978.

I-2. Cold-drawing

By definition, the degree of deformation ϵ is given by the formula:

$$\epsilon = \text{Ln} (S_i/S_f)$$

where Ln is the Naperian logarithm, S_i is the initial cross-section of the wire before
15 deformation and S_f is its final cross-section after deformation.

I-3. Microstructure of the steels

The identification and quantification of the microstructure of steels are carried out using a known X-ray diffraction technique.

This method consists in determining the total diffracted intensity for each
20 phase in the steel, in particular α' -martensite, ϵ -martensite and γ -austenite, totalling the integrated intensity of all the diffraction peaks of the said phases, which enables

calculation of the percentage of each phase relative to the total of all the phases present in the steel. The X-ray diffraction spectra are determined on the section of the wire to be examined using a goniometer, and with a chromium anticathode. Scanning makes it possible to obtain the characteristic lines of each phase present. In the case of the three
 5 aforementioned phases (the two martensites and austenite), the scan is carried out from 50 to 160 degrees.

To determine the integrated peak intensities, lines that interfere must be separated out. The following relation applies to each peak of any phase:

$$I_{\text{int}} = (L_{\text{mh}} \times I_{\text{max}})/P,$$

- 10 where: - I_{int} : integrated peak intensity
- L_{mh} : mid-height width of the peak (in degrees)
- I_{max} : peak intensity (counts per second)
- P : measurement pitch of the peak (e.g. 0.05 degrees in 2θ).

For example, there are the following characteristic lines:

15	γ -austenite	line (111)	$2\theta = 66.8$
		line (200)	$2\theta = 79.0$
		line (220)	$2\theta = 128.7$
	α' -martensite	line (110)	$2\theta = 68.8$
		line (200)	$2\theta = 106$
		line (211)	$2\theta = 156.1$
20	ϵ -martensite	line (100)	$2\theta = 65.4$
		line (002)	$2\theta = 71.1$

line (101)	$2\theta = 76.9$
line (102)	$2\theta = 105.3$
line (110)	$2\theta = 136.2$

The angle 2θ is the total angle in degrees between the incident beam and
 5 the diffracted beam.

The crystallographic structures of the above phases are as follows:

- γ -austenite : face-centred cubic
- α' -martensite : body-centred cubic or tetragonal
- ϵ -martensite : close-packed hexagonal.

10 The percentage by volume of a given phase "i" can then be calculated from
 the equation:

$$\% \text{ of phase "i"} = I_i / I_t$$

where : - I_i = sum of the integrated intensities of all the peaks of this phase "i"
 : - I_t = sum of the integrated intensities of all the steel's diffraction phases.

15 Thus, in particular:

$$\% \text{ of } \alpha' \text{-martensite} = I_{\alpha'} / I_t$$

$$\% \text{ of } \epsilon \text{-martensite} = I_{\epsilon} / I_t$$

$$\text{total } \% \text{ of martensite} = (I_{\alpha'} + I_{\epsilon}) / I_t$$

$$\% \text{ of } \gamma \text{-austenite} = I_{\gamma} / I_t$$

20 where : $I_{\alpha'}$ = integrated intensity of all the α -martensite peaks

I_{ϵ} = integrated intensity of all the ϵ -martensite peaks

I_{γ} = integrated intensity of all the γ -austenite peaks.

In what follows, the various percentages concerning the phases in the steel microstructure are expressed by volume, and the terms "martensite" or "martensite phase" cover the α' and ϵ martensite phases taken together. Thus, the term "% of martensite" represents the total volume percentage of these two martensitic phases and the term "austenite" represents γ -austenite. The volume percentages of the various phases determined as above are obtained with an absolute precision of around 5%. This means, for example, that below 5% by volume of martensite the microstructure of the steel can be regarded as virtually martensite-free.

I-4. Rotative bending test

The rotative bending test ("Hunter fatigue test") is a known fatigue test, described in U.S. 2,435,772 and used for example in EP-A-220 766 to test the fatigue-corrosion resistance of metallic wires intended as tire envelope reinforcement.

The test is usually applied to a single wire. In this description, the test is carried out not on an isolated wire but on the entire cord, so that the global resistance of the cord to fatigue-corrosion can be tested. Furthermore, the cord is not immersed in water as described in the aforementioned EP-A-220 766 for example, but exposed to the ambient air under an atmosphere of controlled humidity (relative humidity 60% and temperature 20°C), since these conditions are closer to those encountered when the cord is used in a tire envelope.

The principle of the test is as follows: a specimen of the cord to be tested, of given length, is held at each end by two parallel grips. In one grip the cord can turn freely, while in the second grip, which is itself motor-driven, it is held fast. The bending

of the cord enables a given bending stress σ to be applied to it, whose intensity varies according to the radius of curvature imposed, itself a function of the useful length of the specimen (e.g. from 70 to 250 mm) and of the distance between the two grips (e.g. 30 to 115 mm).

5 To test the endurance of the cord pre-stressed in this way, the motorized grip is activated to make the cord undergo a large number of rotation cycles about its own axis, so that each point on the circumference of its cross-section is stressed alternately in tension and compression ($+\sigma$; $-\sigma$).

 In practice the test is carried out as follows: a first stress σ is chosen and
10 the fatigue test is carried out for a maximum of 10^5 cycles, at 3000 rotations per minute. Depending on the result obtained - breakage or non-breakage of the cord by the end of the maximum 10^5 cycles - a new stress σ is applied (lower or higher than before, respectively) to a new specimen, varying the stress or in accordance with the so-termed "up-and-down" method (Dixon & Mood: Journal of the American Statistical Association,
15 43, 1948, 109-126). In this way a total of 17 iterations are carried out. The statistical treatment of the tests defined by this up-and-down method allows determination of an endurance limit - designated σ_d - which corresponds to a cord fracture probability of 50% at the end of the 10^5 fatigue cycles. For example, the stress σ applied during this series of iterations, for a cord of formula (1 x 3) consisting of three steel wires with diameter about
20 0.18 mm (such as cords C-1 to C-7 in the examples below), can range from 200 to 1500 MPa.

For this test a rotary bending machine manufactured by Bekaert, model-type RBT is used, fitted with an electric breakage detector. By "breakage of the cord" is meant the breakage of at least one wire constituting it.

The formula for calculating the stress σ is as follows:

$$\sigma = 1.198 E\varphi/C$$

where E is the Young's modulus of the material (in MPa), φ is the diameter of the broken wire (in mm) and C is the distance (in mm) between the two grips ($C = L_0/2.19$, where L_0 is the useful length of the specimen).

I-5. Belt test

The "belt" test is a known fatigue test described, for example, in application EP-A-362 570 or in the aforementioned EP-A-648 891. The steel cords to be tested are incorporated in a rubber article which is then vulcanized.

Its principle is as follows: the rubber article is an endless belt made from a known, rubber-based mixture similar to those currently used for tire envelope carcasses.

The axis of each cord is orientated in the longitudinal direction of the belt and the cords are separated from the belt's surfaces by a depth of rubber of approximately 1 mm. When the belt is arranged so as to form a cylinder of revolution, the cord forms a helical coil with the same axis as the cylinder (e.g. with the pitch of the helix approximately 2.5 mm).

The said belt is then subjected to the following stresses: it is turned around two pulleys so that every elementary portion of each cord is subjected to a tensile stress of 12% of the initial breaking force, and undergoes curvature variation cycles ranging from infinite radius to a radius of 40 mm, for 50 million cycles. The test is carried out

under a controlled atmosphere, at approximately 20°C and 60% relative humidity. The duration of stressing for each belt is around 3 weeks. At the end of this stressing, the cords are extracted from the belts by decortication and the residual breaking force of the fatigued cord wires is determined.

5 In addition, a belt identical to the above is made and its cords decorticated in the same way as before, but this time without subjecting the cords to the fatigue test. These are used to determine the initial breaking force of the wires of un-fatigued cords.

Finally, the decrease of the breaking force after fatigue (designated ΔF_m and expressed in %) is calculated by comparing the residual and initial breaking forces.

10 In a known way, this deterioration ΔF_m is due to the fatigue and wear of the wires caused by the conjoint action of stress and moisture in the ambient air, these conditions being comparable with those to which reinforcement cords in tire envelope carcasses are subjected. The belt test carried out in this way is therefore a means of measuring the fatigue-fretting-corrosion resistance of the wires constituting the cords
15 incorporated in the belt.

II. **EXAMPLE EMBODIMENTS**

In all of what follows, unless specifically otherwise indicated, all percentages indicated are percentages (%) by weight.

II-1. Nature and properties of the steel wires

To produce examples of cords which do and do not conform to the invention, thin drawn steel wires are used whose diameter ϕ varies between about 0.17 and 0.20 mm, the said wires being either of carbon steel or stainless steel.

5 The chemical compositions of the initial steels are given in Table 1 below, the steel designated "T" being the carbon steel, a known pearlitic steel with 0.7% of carbon (USA Standard AISI 1069) and those designated "A", "B" or "C" being stainless steels of various types (USA Standards AISI 316, 202 or 302). The values indicated for each of the elements mentioned (C, Cr, Ni, Mn, Mo, Si, Cu, N) are in % by weight, the
10 remainder of each steel being iron with the usual unavoidable impurities, and the presence of a dash (-) in Table 1 indicates that the corresponding element is only present in residual amounts if at all. In all this, "stainless steel" means a steel containing at least 11% of chromium and at least 50% of iron (total % by weight of the stainless steel).

 Starting from the four steels above (T, A, B and C) and by varying the
15 final drawing ratios of the wires, two groups of wires with different diameters are made: a first group of wires with mean diameter equal to about 0.200 mm for the wires designated as 1 (wires T1, A1, B1 and C1) and a second group of wires with mean diameter about 0.175 mm for the wires designated as 2 (wires T2, A2, B2, C2).

 To prepare the above steel wires, known methods are used such as those
20 described for example in the aforementioned application EP-A-648 891, starting with commercial wires whose initial diameter is about 0.8 mm for steel A, 0.6 mm for steel B, and 1 mm for steels C and T.

All these wires are subjected to known degreasing and/or pickling processes before later use, and the stainless steel wires are in addition electroplated with a nickel layer about $0.3 \mu\text{m}$ (micrometers) thick.

At this stage the wires have a tensile strength of around 675 MPa (steel A),
5 975 MPa (steel B), 790 MPa (steel C) and 1150 MPa (steel T). Their elongations after break are 35-45% for the stainless steel wires and around 10% for the carbon steel.

Each wire is then electroplated with copper and then with zinc at ambient temperature, and the wires are then heated by the Joule effect to 540°C to obtain brass by interdiffusion of the copper and zinc, the weight ratio (phase α /phases $\alpha + \beta$) being
10 approximately 0.85. No heat treatment is applied to the wire once the brass coating has been obtained.

Each wire is then finally cold-drawn (i.e. after the final heat treatment) in a humid medium with a grease presented in a known way in the form of a water emulsion. This wet drawing is carried out in a known way to obtain the final degrees of deformation
15 ϵ noted in Table 2, ϵ being calculated from the initial diameter indicated earlier for the original commercial wires.

The steel wires so drawn have the mechanical properties shown in Table 2, and their diameters range from 0.171 to 0.205 mm. The coating of brass (plus nickel, if present) surrounding the wires is very thin indeed, certainly below one micrometer and,
20 for example, of the order of 0.15 to $0.30 \mu\text{m}$ (about $0.05 \mu\text{m}$ of which is nickel, if present), which is negligible compared with the diameter ϕ of the steel wires.

The wires A1 and B1 on the one hand, and A2 and B2 on the other hand, have no martensite or contain less than 5% of it (by volume). The wires C1 and C2 have high martensite contents (over 60% by volume) and correspond to the stainless steel wires of the aforementioned EP-A-648 891. Of course, the composition of the final wire steel in terms of its elements (e.g. C, Cr, Ni, Mn, Mo) is the same as that of the initial wire steel.

It should be remembered that during the wire-making process, the brass coating facilitates the drawing of the wire and improves the adhesion of the wire to the rubber when the wire is used in a rubber article, notably in a tire envelope. As for the nickel coating, this makes for good adhesion of the brass coating to the stainless steel.

II-2. Production of the cords

When used in the present description to describe the cords, the terms "formula" or "structure" refer to the construction of the cords.

The above wires are then assembled to make cords, either in the form of elementary strands or in the form of layered cords. The cords, whether or not conforming to the invention, are prepared using procedures and twisting or cabling equipments known to those familiar with the field, which are not described here for the sake of simplicity.

a) Cords (1 x 3)

Starting from the wires T2, A2, B2, C2 of Table 2, known twisting methods are used to make 7 steel cords of known structure or formula designated as

(1 x 3), each consisting of an elementary strand with three wires twisted into a spiral (direction S) with a 10 mm pitch in one step, i.e. during a single twisting operation.

These cords are designated C-1 to C-7 and were prepared using the various combinations indicated in square brackets in Table 3. The mechanical properties of these
5 cords C-1 to C-7 are also shown in Table 3.

Cord C-1, with structure [3T2] (i.e. consisting of 3 T2 wires) is the only cord consisting entirely of carbon steel wires, and which does not therefore conform to the invention. Thus, it constitutes the "control" cord for the present series. To manufacture cords comprising 1 or 2 stainless steel wires, compared with this control
10 cord one simply replaces 1 or 2 T2 carbon steel wires with 1 or 2 stainless steel wires, such that the surface(s) of the latter is/are placed in contact with the surface(s) of the other carbon steel T2 wire(s) making up the cord.

The cords C-2 to C-7 are therefore all hybrid steel cords containing either just one stainless steel wire (cords C-2, C-3 and C-4), or two stainless steel wires (cords
15 C-5, C-6 and C-7). For example, cord C-2 of formula (2T2 + 1A2) is formed of 2 carbon steel T2 wires in contact with one stainless steel (AISI 316) A2 wire, while cord C-7 of formula [1T2 + 2C2] consists of one carbon steel T2 wire in contact with two stainless steel (AISI 302) C2 wires.

The hybrid cords C-2 and C-3 on the one hand, and C-5 and C-6 on the
20 other hand, are cords which conform to the invention, since the microstructure of their stainless steel wires contains less than 20% by volume of martensite.

Also in conformity with the invention is the use of each stainless steel wire (A2, B2 or C2) in cords C-2 to C-7 to improve, by contact, the fatigue-fretting-corrosion resistance of the carbon steel wires (T2), since in effect the invention covers the use of any stainless steel wire, including wire C2 whose microstructure contains over 70% by
5 volume of martensite.

b) Cords (1 + 6 + 12)

Starting with the previous two groups of wires (T1, A1, B1 and C1 on the one hand, T2 on the other hand), a cabling machine is used to make 4 layered cords of known structure designated as (1 + 6 + 12), in which a central core consisting of a single
10 wire is surrounded by and in contact with a first, internal layer of six wires, itself surrounded by and in contact with a second, external layer of twelve wires.

This type of layered cord is particularly designed for the reinforcement of an industrial tire carcass. It consists of a strand of 19 wires in all, one serving as the core and the other 18 being twisted around this core in two adjacent concentric layers. A
15 particular example of such a cord structure was described in the aforementioned application EP-A-362 570.

In these cords, only the nature of the core wire varies, being either of stainless steel or of carbon steel. The diameter of the core wire is about 0.200 mm, corresponding to the wires indexed 1. The two layers surrounding the core have the same
20 helical pitch of 10 mm and the same direction of winding, (Z), and comprise in all 18 carbon steel wires of diameter 0.175 mm (wire T2).

Thus, to each cord core there corresponds one steel variant from Table 1. These cords are designated C-11 to C-14 and were prepared in accordance with the various constructions indicated in square brackets in Table 4. Cord C-11, of structure [1T1 + 6T2 + 12T2] is the only one consisting entirely of carbon steel wires, and is therefore the control cord for this series. The cords designated C-12 to C-14 are all hybrid steel cords with a stainless steel core wire: for example, cord C-12 of construction [1A1 + 6T2 + 12T2] is formed with 1A1 stainless steel (AISI 316) wire in contact with six carbon steel T2 wires forming the first, internal layer itself surrounded by a second, external layer of 12 T2 wires.

The mechanical properties of these cords are also indicated in Table 4. The breaking forces of the various cables are seen to be almost the same, even when the strength of the stainless steel wires (wires A and B) is lower. This is because of the very small proportion of stainless steel wire used (just one stainless wire out of 19 wires in all).

The hybrid cables C-12 and C-13 conform to the invention, the microstructure of the stainless steel of their wires having less than 20% by volume of martensite.

Also in accordance with the invention is the use of any of the stainless steel wires (A1, B1 or C1) in the cords C-12 to C-14 to improve, by contact, the fatigue-fretting-corrosion resistance of the carbon steel T2 wires forming the internal layer, since in effect the invention covers the use of wire C1 whose microstructure contains over 60% by volume of martensite.

The method of improving the fatigue-fretting-corrosion resistance of the carbon steel T2 wires of the internal layer in steel cords C-12 to C-14 also conforms to the invention, since that method consists in making the said cables by incorporating, in place of a carbon steel wire core, a stainless steel wire core and so bringing the surface of the latter in contact with the surfaces of the 6 T2 carbon steel wires surrounding the stainless steel wire core.

c) Cords (1 + 6 + 11)

Starting with the previous groups of wires (T1 and B1 on the one hand, and T2 on the other hand) and using the same cabling machine as before, 2 layered cords of known structure (1 + 6 + 11) are made, also intended particularly for the reinforcement of an industrial tire carcass, in which a central core consisting of a single wire is surrounded by and in contact with a first, internal layer of six wires, itself surrounded by and in contact with a second, external layer of eleven wires. These layered cords thus consist of a strand with 18 wires in all, one serving as the core and the other 17 being twisted around this core in two adjacent concentric layers, the last of which is referred to as unsaturated.

In these cords, only the nature of the core wire varies, being either of stainless steel (core B1) or of carbon steel (core T1). The diameter of the core wire is about 0.200 mm, corresponding to the wires indexed 1. The first layer around the core has a helix pitch of 5.5 mm and the second (external) layer a helix pitch of 11 mm; the two layers are twisted in the same direction (Z) and consist of 17 carbon steel wires in all, of diameter 0.175 mm (T2).

These cords are designated C-15 and C-16, and were made up to the respective constructions given in square brackets in Table 4. Cord C-15, of construction [1T1 + 6T2 + 11T2] is the only cord made entirely from carbon steel wires and is therefore the control cord for the series. The hybrid steel cord designated C-16, of construction [1B1 + 6T2 + 11T2], is formed with one B1 stainless steel (AISI 202) wire in contact with six carbon steel T2 wires forming the first, internal layer itself surrounded by a second, external and unsaturated layer of eleven T2 wires. The mechanical properties of these cords, also shown in Table 4, are virtually the same owing to the very small proportion of stainless steel wire used (just 1 stainless wire out of a total of 18).

The cord C-16 conforms to the invention since the microstructure of the stainless steel of its core wire contains less than 5% by volume of martensite. Also in conformity with the invention is the use of the stainless steel wire (B1) in cord C-16 to improve by contact the fatigue-fretting-corrosion resistance of the carbon steel T2 wires forming the internal layer. The method of improving the fatigue-fretting-corrosion resistance of the carbon steel T2 wires of the internal layer in cord C-16 also conforms to the invention, since that method consists in making the said cord by incorporating in place of a carbon steel wire core, a stainless steel wire core and so bringing the latter in contact with the 6 T2 carbon steel wires surrounding the stainless steel wire core.

II-3. Endurance of the cords

A) Rotative bending test

The purpose of this test is to demonstrate the improved endurance of hybrid steel cords, in particular in a humid atmosphere, when they consist in part of

stainless steel wires while the remainder consists of carbon steel wires. Cords C-1 to C-7 were subjected to the rotative bending test described in section I-4. The results are shown in Table 5; it was noted that in all cases it was a carbon steel wire which broke.

The stress σ_d is the endurance limit corresponding to a breakage probability of 50% under the test conditions: it is given both in absolute units (MPa) and relative units (r.u.). A clear improvement is noted for all the examples conforming to the invention, σ_d being higher by 10 to 20% in cords C-2 to C-7 than in the control cord C-1 containing only carbon steel wires. Besides, visual examination of the various wires in the cords tested showed that wear phenomena were virtually absent in all cases, and that consequently the improved results were attributable to increased fatigue-corrosion resistance of the carbon steel wires.

Furthermore, after the test no particular traces of corrosion were observed in cords C-2 to C-7 on the carbon steel wires in contact with the stainless steel wires: this result is unexpected for one familiar with the field, who might fear that in so humid an environment accelerated and very damaging corrosion would affect the carbon steel wires precisely because of the presence of the stainless steel wires, leading to the so-termed "galvanic" or "bimetallic" effects which are well known in metallurgy.

The test was carried out on elementary 3-wire strands, but it goes without saying that the invention concerns any type of elementary strand of formula $(1 \times N)$ consisting of a single group of N wires ($N \geq 2$) twisted together in a helix in a single cabling operation, and having in contact with one or more carbon steel wire(s) at least one stainless steel wire whose microstructure contains less than 20% by volume of martensite.

In such a strand, N could reach several tens of wires, for example 20 to 30 wires or more; for preference, N ranges from 2 to 5.

Of course, the invention also concerns any stranded cord of simple formula (i.e. containing a small number of wires) of the type $(P + Q)$ - with $P \geq 1$, $Q \geq 1$, and preferably with $P + Q$ ranging from 3 to 6 - obtained by assembling at least one elementary strand (or single wire) with at least one other elementary strand (or single wire), the wires in such a stranded cord of formula $(P + Q)$ then not being twisted together in a helix during a single twisting operation, in contrast with the strand said to be elementary $(1 \times N)$ described earlier, for example, strands with the formulas $(2 + 1)$, $(2 + 2)$, $(2 + 3)$ or even $(2 + 4)$ may be mentioned.

The invention also concerns any steel multi-strand cord (assembly of several strands) at least one of which conforms to the invention, as well as the use of a stainless steel wire, in such a multi-strand cord, to improve by contact the fatigue-fretting-corrosion resistance of carbon steel wires.

B) Belt test

The purpose of this test is to demonstrate the increased resistance to fatigue-fretting-corrosion of carbon steel wires in hybrid steel cables made using carbon steel wires and stainless steel wires, due to the contact between the carbon steel and the stainless steel.

It should be noted here that the various very thin coatings that can be present on the stainless steel or carbon steel wires, such as the nickel and/or brass coatings described earlier, have no influence on the results of the belt test since the said

coatings are removed very quickly, during the first few cycles of rubbing between the wires.

1) Cords (1 + 6 + 12):

Cords C-11 to C-14 were subjected to the belt test described in section I-5, with determination of the initial and residual breaking forces (mean values) for each type of wire, depending on the position of the wire in the cord and for each of the cords tested. The decrease ΔF_m is given in % in Table 6, for the core wires (level marked N0), the wires of the first, internal layer (level marked N1) and the wires of the second, external layer (level marked N2). The global decreases ΔF_m were also determined for the cords themselves and not for the wires in isolation.

An inspection of Table 6 reveals the following:

- the deterioration of the stainless steel core wires (level N0; $\Delta F_m = 0$ to 5.1%) is much smaller than that of the carbon steel core wire ($\Delta F_m = 29.4\%$); this is observed regardless of which stainless steel wire is used, i.e. even when the stainless steel's microstructure is virtually martensite-free (less than 5% by volume for cords C-12 and C-13), which is already an unexpected result;
- even more surprisingly, the carbon steel wires of the internal layer (layer N1) - which in the cord were in contact with a stainless steel core wire - resisted the test much better: their decrease ΔF_m (8.7 to 10.4%) is on average 60% less than that of the wires in the same (N1) layer of the control cord C-11 (23.7%); here too it is evident

that the improvement is approximately the same no matter what type of stainless steel is used, i.e. whether or not the latter contains martensite;

- all the above improvements are reflected by the performance and endurance of the cords themselves: the global decrease ΔF_m of cords C-12 to C-14 (8.4 to 10.4%) is 30% less than that of the control cord (15.2%);
- finally, the deterioration of the wires in the second layer (level N2) is essentially the same (ΔF_m between 8.8 and 11%) whichever the cord tested, as expected since the environment of those wires was the same regardless of the cord tested.

In correlation with the above results, visual inspection of the various wires shows that the wear phenomena resulting from the repeated rubbing of the wires against one another are clearly less marked in cords C-12 to C-14: this is true not only for the stainless steel core wire with a high martensite content, but also for the other stainless steel core wires with virtually no martensite in their microstructure; what is more, and surprisingly, the same reduced wear is found in the carbon steel wires of the internal (N1) layer, whose surface was in contact with that of the stainless steel core wire.

2) Cords (1 + 6 + 11):

Cords C-15 and C-16 were subjected to the belt test under the same conditions as before. The decrease ΔF_m is given in % in Table 6 for the core wires (level N0), the first, internal-layer wires (N1) and the second, external-layer wires (N2). The

global decreases ΔF_m were determined on the cords themselves and not on the wires taken in isolation.

Examination of Table 6 shows results as good as the previous ones, namely:

- 5 - the deterioration of the stainless steel core wire (level N0; $\Delta F_m = 3.7\%$) is much less than that of the carbon steel core wire ($\Delta F_m = 15.8\%$);
- the carbon steel wires of the internal (N1) layer - which were in contact with the stainless steel core wire in the cord - resisted the
- 10 test much better: their decrease ΔF_m (8.3%) is on average half as much as that of the same N1 layer in the control cord C-15 (15.5%) with the carbon steel core wire;
- finally, the deterioration of the second layer (level N2) is essentially the same ($\Delta F_m = 9$ or 11%) no matter which cord is
- 15 tested, as expected since the environment of those wires is the same whether or not the cord conforms to the invention.

As in the previous test, visual inspection of the various wires shows that the wear phenomena resulting from the repeated rubbing of the wires against one another are clearly less marked in cord C-16 compared with C-15; this applies not only to the

20 stainless steel core wire whose microstructure is virtually martensite-free, but also, and surprisingly, to the internal-layer (N1) carbon steel wires which were in contact with the stainless steel core wire.

Thus, the presence of a stainless steel core wire, by unexpectedly reducing the fatigue phenomena between the core and the first-layer wires, improves the overall behaviour of the steel cord. Moreover, the reduced wear between the core and the first layer has the advantageous result of reducing the risk of blocking between the wires and the resultant tensile stress imbalance.

These tests described layered cords of structure $(1 + 6 + 12)$ and $(1 + 6 + 11)$ but the invention also concerns all types of layered cords, whether wrapped or not, which comprise in contact with one or more carbon steel wire(s) at least one stainless steel wire whose microstructure contains less than 20% by volume of martensite, such a layered cable possessing in particular the general structure $(X + Y + Z)$ with a core of X wire(s) surrounded by and in contact with at least one first layer of Y wires, itself possibly surrounded with a second layer of Z wires, where for preference X ranges from 1 to 4, Y from 3 to 12 and Z from 8 to 20, as the case may be.

For example, in such a cord the first layer (saturated or unsaturated) could have Y = 4, 5 or 6 wires if X = 1, Y = 6, 7 or 8 if X = 2, Y = 8, 9 or 10 if X = 3, Y = 9, 10 or 11 if X = 4, and this first layer could be the only one (when Z = 0) or, on the contrary, it could itself be surrounded by a second layer (saturated or unsaturated) comprising Z wires, for example with Z = 11 or 12 if Y = 6, Z = 12 or 13 if Y = 7, Z = 13 or 14 if Y = 8, Z = 14 or 15 if Y = 9, and the pitches and/or the twist directions and/or the diameters of the wires being the same or different from one layer to the other, such a cable also if needs be being wrapped with a wire wound in a spiral around the final layer.

In a layered cord of this kind, according to a preferred embodiment of the invention, the central core consists of one or more stainless steel wire(s) surrounded by and in contact with at least a first layer of carbon steel wires. In particular, the advantage of a layered cord whose core consists of a single stainless steel wire, such as the cords with formulas $(1 + 6 + 12)$ or $(1 + 6 + 11)$ described in the preceding tests, should be emphasized: since the core wire, granted its position in the cord, is stressed less during the cord-making operation, it is not necessary to use particular stainless steel compositions for that wire which have a high torsional ductility.

Another known problem concerning the use of stainless steel wires in cords for tires is related to the fact that the brass, used to improve the adhesion of the cord to the rubber, is generally more difficult to deposit on a stainless steel wire than on a carbon steel wire, which is why it is necessary to deposit an intermediate layer, for example a layer of nickel. Now, for a layered cord with only one stainless steel core which, therefore, will generally not be in direct contact with the rubber, the brass and nickel plating operations can be omitted and this reduces the costs of producing and using the stainless steel wires. The wire can then be simply dry-drawn or wet-drawn in a mineral oil.

C) Tests in tires

The purpose of this test is to show that the use in a steel cord of just one stainless steel wire in contact with two carbon steel wires, to improve the fatigue-fretting-corrosion resistance of the latter and hence the endurance of the cord itself, allows the life

of the tire carcass envelope to be increased considerably, whether or not the microstructure of the stainless steel contains martensite.

In this test four tire envelopes P-1, P-2, P-3 and P-4 are produced, whose radial carcass, consisting of a single radial ply, is reinforced respectively with the cords C-1, C-2, C-3 and C-4. The envelope P-1 then constitutes the control envelope for these tests. The envelopes are fitted to known and identical wheel-rims and inflated to the same pressure with moisture-saturated air. The envelopes are then rolled on an automatic rolling machine under the same overload and at the same speed, until the cords break (rupture of the carcass reinforcement).

It is then found that the various envelopes have "travelled" the following distances (taking the base 100 for the control envelope):

P-1: 100

P-2: 220

P-3: 280

P-4: 220.

The envelopes reinforced according to the invention thus travel a distance from two to nearly three times greater than the control envelope.

Consequently, as shown by the various example embodiments described earlier, the invention considerably increases the endurance of the steel cords for the reinforcement of plastic and/or rubber articles, in particular tire envelopes, and the lifetime of those articles themselves. In the said steel cords, by placing the surface of a carbon steel wire in contact with that of a stainless steel wire, even when very thin or

ultra-thin coatings are present on the surface of the wires, the fatigue-fretting-corrosion resistance of the carbon steel wire is improved in an unexpected way.

This therefore provides a means of increasing the life of steel cords for tires and that of the tires they are used to reinforce, at less cost and indeed at negligible extra cost in some cases.

Whereas in EP-A-648 891 the stainless steel wires were used because of their own specific tensile strength and fatigue and corrosion resistance properties, according to the present invention the stainless steel wires are only being used to improve, by contact, the fatigue resistance properties of the other, carbon steel wires with which they are combined to form the cord.

The tensile strength of the cords of the invention can therefore be conferred essentially by the carbon steel wires, preferably present in a majority. The stainless steel wires themselves contribute only slightly or almost negligibly to the tensile strength of the cords, and the mechanical properties of the stainless steel wires are therefore not critical. They are not critical in the sense that the composition and microstructure of the stainless steel are no longer dictated, as was the case in cords made with stainless steel wires according to the prior art, by mechanical strength requirements. A large range of stainless steel compositions is thus possible, so that constraints related to the cost and method of obtaining the wires can be optimized.

For preference, according to the invention, the steels of the wires, used in the cords will conform with at least one of the following characteristics:

- the carbon steel comprises between 0.5% and 1.0%, more preferably between 0.68% and 0.95% of carbon, these concentration ranges representing a good compromise between the mechanical properties required for the tire and the feasibility of the wire; it should be noted that in applications where the mechanical strength need not be as high as possible, whether in tires or not, the carbon steels used can advantageously have carbon contents between 0.50% and 0.68%. notably 0.55% to 0.60%, and ultimately such steels are less costly since easier to wire-draw;
- the stainless steel comprises less than 0.2% of carbon (to facilitate transformation), between 16% and 20% of chromium (a good compromise between the cost of the wire and its corrosion properties), less than 10% of nickel and less than 2% of molybdenum (so as to limit the cost of the wire);
- more preferably, the stainless steel comprises less than 0.12% of carbon, between 17% and 19% of chromium and less than 8% of nickel, the carbon content being more preferably still equal to 0.08% (for the same reasons as above).

For preference, the cord of the invention will have at least one of the

following characteristics:

- the microstructure of the stainless steel contains less than 10%, more preferably less than 5% of martensite or even none at all

(% by volume), since such steels are less costly and easier to transform:

- for a good compromise between strength, bending endurance and feasibility, the steel wires have a diameter ϕ between 0.10 and 0.45 mm, more preferably between 0.12 and 0.35 mm when the cord is intended to reinforce a tire envelope; more preferably still, the steel wires have diameter ϕ ranging from 0.15 to 0.25 mm, particularly when the cord is intended to reinforce the carcass of a tire envelope;

10 - the final degree of deformation ϵ of the carbon steel wires is greater than 2.0 and preferably greater than 3.0;

- the tensile strength of the carbon steel wires is at least equal to 2000 MPa and preferably greater than 2500 MPa;

15 - at least 50% and preferably the majority of the steel wires are
carbon steel wires; still more advantageously, at least two-thirds
(2/3) of the steel wires are carbon steel wires;

- each carbon steel wire is in contact with at least one stainless steel wire.

For the reinforcement of industrial tire carcasses, the invention is preferably applied using cords of structure (1 + 6 + 12) or (1 + 6 + 11), in particular when only the core wire is made of stainless steel.

Of course, the invention is not limited to the example embodiments described above.

For example, the invention concerns any multi-strand hybrid steel rope whose structure incorporates at least one strand conforming to the invention, in particular at least one strand with a formula of the types described earlier, i.e. $(1 \times N)$, $(P + Q)$ or $(X + Y + Z)$.

The invention also concerns any multi-strand hybrid steel rope at least one strand of which is made of stainless steel (i.e. consisting of stainless steel wires) and is in contact with one or more strand(s) of carbon steel (i.e. consisting of carbon steel wires), and the invention also concerns the use of at least one stainless steel strand in such a multi-strand rope, to improve by contact the fatigue-fretting-corrosion endurance of the carbon steel wires making up the other strands.

In the above examples, the stainless steel wires had a nickel coating and were also coated with brass before the final wire-drawing, but other production methods are possible, for example the nickel can be replaced by some other metal such as copper, zinc, tin, cobalt or alloys of one or more of these. On the other hand, the nickel was deposited in a relatively thick layer (approximately $0.3 \mu\text{m}$ before drawing), but ultra-thin layers are sufficient, obtained for example by the so-termed "flash" deposits (e.g. of thickness 0.01 to $0.03 \mu\text{m}$ before drawing, that is 0.002 to $0.006 \mu\text{m}$ after drawing).

The final drawing could also be carried out on a "bright" wire, i.e. one with no metallic coating, whether for a stainless or for a carbon steel wire. It has been found that the results of the belt test and the rotation bending test are essentially the same

whether the stainless or carbon steel wires are bright or, on the contrary, coated with their respective coatings.

Of course, the carbon steel wires could themselves also be coated with a thin metallic layer other than brass, whose function for example would be to improve their corrosion resistance and/or their adhesion to rubber, for example a thin layer of Co, Ni, Zn, Al, Al-Zn alloy, or an alloy of two or more of the elements Cu, Zn, Ni, Co, Sn such as a ternary Cu-Zn-Ni alloy containing in particular 5 to 15% of nickel, the said metallic layer being obtained notably by "flash" deposition techniques as described earlier.

The hybrid steel cords of the invention may, on the other hand and without departing from the scope of the invention, contain wires of different diameters or natures, for example stainless steel wires of different composition or carbon steel wires of different composition; they can also contain metal wires other than carbon steel or stainless steel wires in addition to the latter two, or even non-metallic fibers such as mineral or organic fibers. The cords of the invention can also contain pre-formed wires, for example undulating ones designed to aerate the structure of the cords to a greater or lesser extent and increase their permeability by plastic and/or rubber materials, and the pre-formation or undulation periods of such wires may be smaller than, equal to or larger than the twist-pitch of the cords themselves.

Table 1

Steel	AISI	C	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Cu	N
T	1069	0.7	-	-	0.5	-	0.2	-	-
A	316	0.03	17.5	12.6	0.7	2.4	0.5	0.2	0.03
B	202	0.08	18.1	5.4	9.2	-	0.6	-	0.03
C	302	0.08	18.4	8.8	0.9	0.2	0.7	0.4	0.05

Table 2

Wire	Steel	ϵ	ϕ	Martensite (%)	F _m (N)	A (%)	R _m (MPa)
T ₁	T	3.2	0.200	0	82	1.0	2625
A ₁	A	2.7	0.205	<5	61	1.7	1839
B ₁	B	2.2	0.203	<5	67	2.4	2057
C ₁	C	3.2	0.199	>60	78	1.1	2502
T ₂	T	3.5	0.175	0	69	1.0	2876
A ₂	A	3.1	0.174	<5	43	1.6	1793
B ₂	B	2.5	0.173	<5	50	2.1	2118
C ₂	C	3.5	0.171	>70	62	1.0	2876

Table 3

Cord	Construction	F _m (N)	A (%)	R _m (MPa)
C-1	[3 T2]	202	1.9	2835
C-2	[2 T2 + 1 A2]	177	1.5	2489
C-3	[2 T2 + 1 B2]	185	2.0	2595
C-4	[2 T2 + 1 C2]	197	1.8	2760
C-5	[1 T2 + 2 A2]	146	1.6	2209
C-6	[1 T2 + 2 B2]	168	1.9	2368
C-7	[1 T2 + 2 C2]	191	1.8	2680

Table 4

Cord	Construction	Fm (N)	A (%)	Rm (MPa)
C-11	[1 T1 + 6 T2 + 12 T2]	1237	1.8	2628
C-12	[1 A1 + 6 T2 + 12 T2]	1243	1.6	2635
C-13	[1 B1 + 6 T2 + 12 T2]	1245	1.9	2680
C-14	[1 C1 + 6 T2 + 12 T2]	1275	1.9	2705
C-15	[1 T1 + 6 T2 + 11 T2]	1177	2.2	2683
C-16	[1 B1 + 6 T2 + 11 T2]	1116	1.8	2536

Table 5

Cord	σ_d (MPa)	σ_d (r.u.)
C-1	400	100
C-2	454	114
C-3	438	110
C-4	445	111
C-5	475	119
C-6	468	117
C-7	478	120

Table 6

Cord	ΔF_m (%)			
	N0	N1	N2	Cord
C-11	29.4	23.7	9.4	15.2
C-12	5.1	8.7	9.4	9
C-13	0	9.3	8.8	8.4
C-14	0.6	10.4	11	10.4
C-15	15.8	15.5	8.4	11.1
C-16	3.7	8.3	10.1	9.1

WE CLAIM:

1 1. A hybrid steel cord comprising, in contact with one or more carbon
2 steel wire(s), at least one stainless steel wire whose microstructure contains less than 20%
3 of martensite (% by volume).

1 2. A cord according to Claim 1, in which the microstructure of the
2 stainless steel comprises less than 5% of martensite or is martensite-free.

1 3. A cord according to Claim 1, in which the carbon steel comprises
2 between 0.68% and 0.95% of carbon (% by weight).

1 4. A cord according to Claim 1, in which the stainless steel comprises
2 less than 0.2% of carbon, between 16% and 20% of chromium, less than 10% of nickel
3 and less than 2% of molybdenum (% by weight).

1 5. A cord according to Claim 4, in which the stainless steel comprises
2 less than 0.12% of carbon, between 17% and 19% of chromium, and less than 8% of
3 nickel.

1 6. A cord according to Claim 5, in which the stainless steel comprises
2 at most 0.08% of carbon.

1 7. A cord according to Claim 1, each steel wire of which has a
2 diameter between 0.12 and 0.35 mm.

1 8. A cord according to Claim 7, each carbon steel wire of which has
2 been subjected to a final degree of deformation ϵ greater than 2, and preferably greater
3 than 3.

1 9. A cord according to Claim 8, each carbon steel wire of which has a
2 tensile strength at least equal to 2000 MPa and preferably above 2500 MPa.

1 10. A cord according to Claim 1, whose stainless steel wires are coated
2 with a layer of nickel.

1 11. A cord according to Claim 1, whose carbon steel or stainless steel
2 wires are coated with a layer of brass.

1 12. A cord according to Claim 1, each of whose carbon steel wires is in
2 contact with at least one stainless steel wire.

1 13. A cord according to Claim 1, in which at least 50% of the steel
2 wires are carbon steel wires.

1 14. A cord according to Claim 13, of the elementary strand type, with
2 a structure (1 x N) consisting of a group of N wires ($N \geq 2$) twisted together in a helix,
3 each carbon steel wire being in contact with at least one stainless steel wire.

1 15. A cord according to Claim 13, of the layered type, with a structure
2 (X + Y + Z), consisting of a core of X wire(s) surrounded by at least a first layer of
3 Y wires, itself possibly surrounded by a second layer of Z wires, preferably with
4 X ranging from 1 to 4, Y from 3 to 12, and Z from 8 to 20, depending on the case.

1 16. A cord according to Claim 15 of the layered type, whose central
2 core includes at least one stainless steel wire surrounded by and in contact with at least a
3 first layer of carbon steel wires.

1 17. A layered cord according to Claim 16, with structure (1 + 6 + 11)
2 or (1 + 6 + 12), whose central core includes one stainless steel wire surrounded by and in
3 contact with a first layer of 6 carbon steel wires, itself surrounded by a second layer of
4 11 or 12 carbon steel wires, respectively.

1 18. A method for improving in a steel cord the resistance to fatigue-
2 fretting-corrosion of one or more carbon steel wire(s), comprising, during the fabrication
3 of the said cord, incorporating at least one stainless steel wire in it so as to be in contact
4 with the said carbon steel wire(s).

1 19. A method according to Claim 18, in which the microstructure of
2 the stainless steel contains less than 20% of martensite (% by volume).

1 20. A method according to Claim 19, in which the microstructure of
2 the stainless steel contains less than 5% of martensite or is martensite-free.

1 21. An article made of plastic and/or rubber reinforced with a cord
2 according to Claim 1.

1 22. An article made of rubber according to Claim 21, consisting of a
2 carcass reinforcement ply for a tire envelope.

1 23. An article made of rubber according to Claim 21, consisting of a
2 tire envelope.

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A hybrid steel cord and method of making such cord which includes, in contact with one or more carbon steel wire(s), at least one stainless steel wire whose microstructure contains less than 20% of martensite (% by volume). Articles made of plastic and/or rubber, in particular tire envelopes or the carcass reinforcement plies of such envelopes embodying such cords.

5

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

3

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : D07B 1/06	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/41682 (43) Date de publication internationale: 24 septembre 1998 (24.09.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP98/01462 (22) Date de dépôt international: 13 mars 1998 (13.03.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/03324 14 mars 1997 (14.03.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN - MICHELIN & CIE [FR/FR]; 12, cours Sablon, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CORDONNIER, François-Jacques [FR/FR]; 53, rue de Durtol, F-63100 Clermont-Ferrand (FR). DEPREAETERE, Eric [FR/FR]; 4, rue de la Limagne, F-63260 Thuret (FR). (74) Mandataire: HIEBEL, Robert; Michelin & Cie, Service SGD/LG/PI-LAD, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: HYBRID STEEL CORD FOR TYRE (54) Titre: CABLE D'ACIER HYBRIDE POUR PNEUMATIQUE (57) Abstract <p>The invention concerns a hybrid steel cord comprising, in contact with one or several carbon steel wire(s), at least one stainless steel wire with its microstructure containing less than 20 % of martensite (% in volume). The invention also concerns the use of at least one stainless steel wire in a steel cord comprising carbon steel wires, to improve by contact the fatigue-fretting-corrosion strength of these carbon steel wires, and thereby the fatigue life of the steel cord itself. The invention further concerns cords as per the invention for reinforcing plastic and/or rubber articles and plastic and/or rubber articles reinforced with such cords, in particular tyre treads or body plies of such tyre treads.</p> (57) Abrégé <p>Câble d'acier hybride comportant, au contact d'un ou plusieurs fil(s) en acier au carbone, au moins un fil en acier inoxydable dont la microstructure contient moins de 20 % de martensite (% en volume). Utilisation d'au moins un fil en acier inoxydable dans un câble d'acier comportant des fils en acier au carbone, pour améliorer par contact la résistance en fatigue-fretting-corrosion de ces fils en acier au carbone, et donc les propriétés d'endurance du câble d'acier lui-même. Utilisation des câbles conformes à l'invention pour le renforcement d'articles en matière plastique et/ou en caoutchouc. Articles en matière plastique et/ou en caoutchouc renforcés de tels câbles, notamment enveloppes de pneumatique ou nappes d'armature carcasse de telles enveloppes.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	PT	Portugal		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SD	Soudan		
DK	Danemark	LR	Libéria	SE	Suède		
EE	Estonie			SG	Singapour		

CABLE D'ACIER HYBRIDE POUR PNEUMATIQUE

5 La présente invention se rapporte aux câbles d'acier ("steel cords"), destinés notamment au renforcement d'articles en matière plastique et/ou en caoutchouc, en particulier d'enveloppes de pneumatique. Elle se rapporte plus particulièrement aux câbles destinés au renforcement de l'armature carcasse de telles enveloppes de pneumatique.

10 L'invention concerne plus précisément des câbles d'acier hybrides, i.e. comportant des fils en aciers de natures différentes, ces câbles ayant une endurance supérieure à celle des câbles d'acier conventionnels pour pneumatiques.

15 Des câbles d'acier conventionnels pour pneumatiques ont été décrits dans un grand nombre de documents. Ils sont de manière connue constitués de fils en acier perlitique (ou ferrito-perlitique) au carbone, désigné ci-après "acier au carbone", dont la teneur en carbone est normalement comprise entre 0,2% et 1,2% (% en poids), le diamètre de ces fils pouvant varier typiquement de 0,10 à 0,50 mm (millimètre). On exige de ces fils une très haute résistance à la traction, en général au moins égale à 2000 MPa, de préférence supérieure à 2500 MPa, obtenue grâce au durcissement structural intervenant lors de la phase d'écrouissage des fils. Ces fils sont ensuite assemblés sous forme de câbles ou torons, ce qui nécessite des aciers utilisés qu'ils aient aussi une ductilité en torsion suffisante.

25 Ces câbles d'acier, on le sait, sont soumis à des contraintes importantes lors du roulage des pneumatiques, notamment à des flexions ou variations de courbure répétées induisant au niveau des fils des frottements, et donc de l'usure, ainsi que de la fatigue (phénomènes dits de "fatigue-fretting"). En outre la présence d'humidité joue un rôle important en provoquant de la corrosion et en accélérant les processus de dégradation ci-dessus (phénomènes dits de "fatigue-corrosion"), par rapport à une utilisation en atmosphère sèche. Tous ces phénomènes de fatigue connus que l'on regroupe ci-après sous le terme de "fatigue-fretting-corrosion" sont à l'origine d'une dégénérescence progressive des propriétés mécaniques des câbles et peuvent affecter, pour les conditions de roulage les plus sévères, la durée de vie de ces derniers.

35 Afin d'améliorer la longévité des enveloppes de pneumatiques à carcasse métallique, où les sollicitations en flexion répétée peuvent être particulièrement sévères; la demande de brevet EP-A-648 891 a proposé des câbles d'acier améliorés en endurance et résistant à la corrosion, constitués de fils en acier inoxydable dont la composition et la microstructure confèrent à ces fils en acier inoxydable à la fois la résistance en traction et la ductilité en torsion nécessaires pour pouvoir remplacer des fils en acier au carbone; en particulier, la microstructure de l'acier inoxydable comporte au moins 20%, de préférence au moins 50% en volume de martensite.

40 Comparés à des câbles conventionnels constitués de fils en acier au carbone, les câbles constitués de ces fils en acier inoxydable comportant au moins 20% en volume de martensite présentent une endurance améliorée due à une meilleure résistance en fatigue-fretting-corrosion des fils en acier inoxydable, comparée à celle des fils en acier au carbone. Cette résistance améliorée augmente de manière notable la durée de vie des pneumatiques.

- 2 -

Cependant, comparés à ces mêmes câbles conventionnels formés de fils en acier au carbone, les câbles selon la demande EP-A-648 891 précitée présentent, en raison de la composition de l'acier et du procédé d'obtention des fils, l'inconvénient d'être chers ; cette demande suggère d'ailleurs brièvement, pour réduire les coûts, l'emploi de câbles d'acier hybrides constitués en partie seulement de fils en acier inoxydable comportant au moins 20% en volume de martensite, le reste pouvant être constitué de fils en acier au carbone.

Le coût de ces fils particuliers en acier inoxydable est supérieur en raison notamment des étapes de transformation supplémentaires qui sont nécessaires pour l'obtention par écrouissage d'une microstructure contenant un taux élevé de martensite. Par ailleurs, il est connu que plus on transforme un acier inoxydable, notamment par tréfilage, plus il durcit et plus il devient difficile à transformer à chaque nouvelle étape ; ceci peut entraîner des problèmes de filières, notamment d'usure plus rapide de ces dernières, et donc des coûts supplémentaires lors du tréfilage.

Tous ces inconvénients réunis sont bien sûr préjudiciables au coût des pneumatiques eux-mêmes.

Le but de la présente invention est de pallier les inconvénients ci-dessus en proposant des câbles d'acier nouveaux, dont l'endurance est notablement améliorée par rapport à celle de câbles conventionnels constitués uniquement de fils en acier au carbone, cette endurance des câbles de l'invention étant qui plus est proche de celle des câbles conformes à la demande EP-A-648 891 précitée, formés de fils en acier inoxydable spécifiques, mais obtenue à un coût nettement moindre.

La demanderesse a trouvé lors de ses recherches que, de manière surprenante, l'utilisation d'au moins un fil en acier inoxydable dans un câble d'acier comportant des fils en acier au carbone, améliore la résistance en fatigue-fretting-corrosion des fils en acier au carbone qui sont au contact de ce fil en acier inoxydable. Les propriétés d'endurance du câble d'acier lui-même s'en trouvent globalement améliorées, ainsi que la longévité des pneumatiques renforcés d'un tel câble.

Grâce à cette fonction inattendue du fil en acier inoxydable, les câbles hybrides de l'invention peuvent comporter une majorité de fils en acier au carbone qui supportent la charge, et seulement un nombre limité de fils en acier inoxydable, voire un seul, dont le rôle est d'améliorer par simple contact la résistance en fatigue-fretting-corrosion des fils en acier au carbone.

En outre, les fils en acier inoxydable n'ayant plus à supporter la charge contrairement aux fils en acier inoxydable des câbles de la demande EP-A-648 891 précitée, une conséquence tout à fait avantageuse est qu'il n'est plus nécessaire de transformer fortement l'acier inoxydable de départ pour le durcir et obtenir une microstructure comportant un taux élevé de martensite ; il n'est pas nécessaire non plus d'utiliser des aciers inoxydables spécifiques susceptibles de donner après écrouissage une telle microstructure à taux élevé de martensite. On peut ainsi avantageusement utiliser des fils d'aciers inoxydables dont les procédés d'obtention sont moins onéreux.

- 3 -

En conséquence, un premier objet de l'invention est un câble d'acier hybride comportant, au contact d'un ou plusieurs fil(s) en acier au carbone, au moins un fil en acier inoxydable dont la microstructure contient moins de 20% en volume de martensite.

- 5 Un second objet de l'invention est l'utilisation dans un câble d'acier d'au moins un fil en acier inoxydable pour améliorer par contact la résistance en fatigue-fretting-corrosion d'un ou plusieurs fil(s) en acier au carbone, cette utilisation couvrant tout type de fil en acier inoxydable et n'étant pas limitée en particulier à un fil en acier inoxydable dont la microstructure contient moins de 20% en volume de martensite.

- 10 Un autre objet de l'invention est une méthode pour améliorer dans un câble d'acier la résistance en fatigue-fretting-corrosion d'un ou plusieurs fil(s) en acier au carbone, caractérisée en ce que, lors de la fabrication dudit câble, on lui incorpore, par ajout ou par substitution, au moins un fil en acier inoxydable de manière à le mettre au contact de ce(s)
15 fil(s) en acier au carbone.

- L'invention concerne également l'utilisation des câbles conformes à l'invention pour le renforcement d'articles en matière plastique et/ou en caoutchouc, par exemple des tuyaux, des courroies, des enveloppes de pneumatique, des nappes de renforcement destinées notamment
20 à renforcer le sommet ou la carcasse de ces enveloppes.

- L'invention concerne en outre ces articles en matière plastique et/ou en caoutchouc eux-mêmes lorsqu'ils sont renforcés par des câbles conformes à l'invention, notamment les enveloppes de pneumatique et leurs nappes d'armature carcasse, plus particulièrement
25 lorsqu'elles sont destinées à des véhicules industriels tels que camionnettes, poids lourds, remorques, métro, engins de transport, de manutention ou de génie civil.

- L'invention sera aisément comprise à l'aide de la description et des exemples de réalisation qui suivent.
30

I. DEFINITIONS ET TESTS

35 I-1. Mesures dynamométriques

Les mesures de force à la rupture notée F_m (en N), de résistance à la rupture notée R_m (en MPa) et d'allongement après rupture noté A (en %) sont effectuées en traction selon la méthode AFNOR NF A 03-151 de juin 1978.

40 I-2. Ecrouissage

Par définition, le taux d'un écrouissage noté ϵ est donné par la formule:

45
$$\epsilon = \ln (S_i / S_f) ,$$

Ln étant le logarithme népérien, S_i étant la section initiale du fil avant cet écrouissage et S_f étant la section finale du fil après cet écrouissage.

I-3. Microstructure des aciers

L'identification et la quantification de la microstructure des aciers sont effectuées par une technique connue de diffraction des rayons X.

Cette méthode consiste à déterminer l'intensité diffractée totale pour chacune des phases de l'acier, en particulier la martensite α' , la martensite ϵ et l'austénite γ , en sommant l'intensité intégrée de tous les pics de diffraction de cette phase, ce qui permet de calculer les pourcentages de chacune des phases par rapport à l'ensemble de toutes les phases de l'acier. Les spectres de diffraction des rayons X sont déterminés sur la section du fil à étudier avec un goniomètre, à l'aide d'une anticathode de chrome. Un balayage permet d'obtenir les raies caractéristiques de chacune des phases présentes. Dans le cas des trois phases précitées (les deux martensites et l'austénite), le balayage est réalisé de 50 degrés à 160 degrés.

Pour déterminer les intensités intégrées des pics, il est nécessaire de déconvoluer les raies qui interfèrent. On a la relation suivante pour chaque pic d'une phase quelconque :

$$I_{\text{int}} = (L_{\text{mh}} \times I_{\text{max}}) / P, \text{ avec:}$$

- I_{int} : intensité intégrée du pic
- L_{mh} : largeur à mi-hauteur du pic (en degrés)
- I_{max} : intensité du pic (en coups par seconde)
- P : pas de mesure du pic (par exemple 0,05 degré en 2θ).

On a par exemple les raies caractéristiques suivantes :

30	austénite γ	raie (111)	$2\theta = 66,8$
		raie (200)	$2\theta = 79,0$
		raie (220)	$2\theta = 128,7$
35	martensite α'	raie (110)	$2\theta = 68,8$
		raie (200)	$2\theta = 106$
		raie (211)	$2\theta = 156,1$
40	martensite ϵ	raie (100)	$2\theta = 65,4$
		raie (002)	$2\theta = 71,1$
		raie (101)	$2\theta = 76,9$
		raie (102)	$2\theta = 105,3$
		raie (110)	$2\theta = 136,2$

L'angle 2θ est l'angle total en degrés entre le faisceau incident et le faisceau diffracté.

Les structures cristallographiques des phases précédentes sont les suivantes :

- austénite γ : cubique à faces centrées;
- martensite α' : cubique centrée ou quadratique centrée;
- martensite ε : hexagonale compacte.

5

On peut alors calculer le pourcentage en volume d'une phase quelconque "i", par la relation suivante :

% de la phase "i" = I_i / I_t , avec:

10

- I_i = somme des intensités intégrées de tous les pics de cette phase "i";
- I_t = somme des intensités intégrées de tous les pics de toutes les phases de diffraction de l'acier.

15 On a donc en particulier :

$$\begin{aligned} \text{\% de martensite } \alpha' &= I_{\alpha'} / I_t \\ \text{\% de martensite } \varepsilon &= I_{\varepsilon} / I_t \\ \text{\% total de martensite} &= (I_{\alpha'} + I_{\varepsilon}) / I_t \\ \text{\% d'austénite } \gamma &= I_{\gamma} / I_t \end{aligned}$$

20

avec :

- $I_{\alpha'}$ = intensité intégrée de tous les pics de la martensite α' ;
- I_{ε} = intensité intégrée de tous les pics de la martensite ε ;
- I_{γ} = intensité intégrée de tous les pics de l'austénite γ .

25

Dans ce qui suit, les divers % concernant les phases de la microstructure de l'acier sont exprimés en volume et les termes "martensite" ou "phase martensite" couvrent l'ensemble des phases martensite α' et martensite ε , le terme % en martensite représentant donc le % en volume du total de ces deux phases martensitiques et le terme "austénite" représente l'austénite γ . Les % en volume des diverses phases déterminés par la méthode ci-dessus sont obtenus avec une précision, en valeur absolue, d'environ 5%. Ceci signifie par exemple qu'en dessous de 5% en volume de martensite, on peut considérer que la microstructure de l'acier est pratiquement dépourvue de martensite.

35

I-4. Test de flexion rotative

Le test de flexion rotative ("Hunter fatigue test") est un test de fatigue connu ; il a été décrit dans le brevet US-A-2 435 772 et utilisé par exemple dans la demande de brevet EP-A-220 766 pour tester la résistance en fatigue-corrosion de fils métalliques destinés au renforcement d'enveloppes de pneumatiques.

40

Un tel test est appliqué habituellement à un fil unitaire. Dans la présente description, le test est conduit non pas sur un fil isolé mais sur le câble entier, de manière à pouvoir tester la résistance globale du câble à la fatigue-corrosion. D'autre part, le câble n'est pas plongé dans l'eau comme le préconise par exemple la demande EP-A-220 766 précitée, mais exposé à l'air

45

- 6 -

ambiant sous une atmosphère humide contrôlée (taux d'humidité relative de 60% et température de 20°C), cette condition étant plus proche des conditions d'utilisation du câble dans une enveloppe de pneumatique.

- 5 Le principe du test est le suivant : un échantillon du câble à tester, de longueur déterminée, est maintenu à chacune de ses deux extrémités par deux mors parallèles. Dans l'un des mors, le câble peut tourner librement alors qu'il reste fixe dans le second mors qui est quant à lui motorisé. La mise en flexion du câble permet de lui appliquer une contrainte de flexion donnée σ dont l'intensité varie avec le rayon de courbure imposé, fonction lui-même de la
- 10 longueur utile d'échantillon (par exemple de 70 à 250 mm) et de la distance entre les deux mors (par exemple de 30 à 115 mm).

- Pour tester l'endurance du câble ainsi pré-contraint, on lui fait alors subir, en actionnant le mors motorisé, un grand nombre de cycles de rotation autour de son propre axe, de manière à
- 15 solliciter chaque point de la circonférence de sa section transversale alternativement en extension et en compression (+ σ ; - σ).

- En pratique, le test est conduit de la manière suivante: on choisit une première contrainte σ et on lance le test de fatigue pour un nombre maximal de 10^5 cycles, à raison de 3000 rotations par minute. Selon le résultat obtenu - i.e. rupture ou non-rupture du câble au bout de ces
- 20 10^5 cycles maximum - on applique une nouvelle contrainte σ (inférieure ou supérieure à la précédente, respectivement) sur une nouvelle éprouvette, en faisant varier cette contrainte σ selon la méthode dite de l'escalier (Dixon & Mood ; Journal of the American statistical association, 43, 1948, 109-126). On effectue ainsi 17 itérations au total, le traitement
- 25 statistique des essais défini par cette méthode de l'escalier conduit à la détermination d'une limite d'endurance - notée σ_d - qui correspond à une probabilité de rupture du câble de 50% au bout des 10^5 cycles de fatigue. A titre d'exemple la contrainte σ appliquée au cours de cette série d'itérations, pour un câble de formule (1 x 3) constitué de 3 fils en acier de diamètre 0,18 mm environ (tel que les câbles C-1 à C-7 des exemples ci-après), peut varier entre 200 et 1500
- 30 MPa.

- On utilise pour ce test une machine de flexion rotative de la société Bekaert, modèle type RBT équipé d'un détecteur électrique de casse. On entend ici par rupture du câble la rupture d'au
- 35 moins un fil constitutif du câble.

La formule permettant de calculer la contrainte σ est la suivante:

$$\sigma = 1,198 E \phi / C ,$$

- 40 E étant le module d'Young du matériau (en MPa), ϕ étant le diamètre du fil cassé (en mm), et C étant la distance (en mm) entre les deux mors ($C = L_o/2,19$; avec L_o : longueur utile de l'échantillon).

I-5. Test courroie

- 45 Le test "courroie" est un test de fatigue connu qui a été décrit par exemple dans la demande

- 7 -

EP-A-362 570 ou dans la demande EP-A-648 891 précitée, les câbles d'acier à tester étant incorporés dans un article en caoutchouc que l'on vulcanise.

5 Son principe est le suivant: l'article en caoutchouc est une courroie sans fin réalisée avec un mélange connu à base de caoutchouc, semblable à ceux qui sont couramment utilisés pour les carcasses des enveloppes de pneumatiques. L'axe de chaque câble est orienté selon la direction longitudinale de la courroie et les câbles sont séparés des faces de cette dernière par une épaisseur de gomme d'environ 1 mm. Lorsque la courroie est disposée de façon à former un cylindre de révolution, le câble forme un enroulement en hélice de même axe que ce cylindre
10 (par exemple, pas de l'hélice égal à environ 2,5 mm).

On fait ensuite subir à cette courroie les sollicitations suivantes : on fait tourner la courroie autour de deux galets, de telle sorte que chaque portion élémentaire de chaque câble soit soumise à une tension de 12% de la force-rupture initiale et subisse des cycles de variation de
15 courbure qui la font passer d'un rayon de courbure infini à un rayon de courbure de 40 mm et ceci pendant 50 millions de cycles. Le test est réalisé sous une atmosphère contrôlée, la température et l'humidité de l'air au contact de la courroie étant maintenues à environ 20°C et 60% d'humidité relative. La durée des sollicitations pour chaque courroie est de l'ordre de 3 semaines. A la fin de ces sollicitations, on extrait les câbles des courroies, par décorticage,
20 et on mesure la force rupture résiduelle des fils des câbles fatigués.

On réalise d'autre part une courroie identique à la précédente et on la décortique de la même façon que précédemment mais cette fois sans soumettre les câbles au test de fatigue. On mesure ainsi la force rupture initiale des fils des câbles non fatigués.
25

On calcule finalement la déchéance de force-rupture après fatigue (notée ΔF_m et exprimée en %), en comparant la force-rupture résiduelle à la force-rupture initiale.

30 Cette déchéance ΔF_m est de manière connue due à la fatigue et à l'usure des fils causées par l'action conjointe des sollicitations et de l'eau provenant de l'air ambiant, ces conditions étant comparables à celles auxquelles sont soumis les câbles de renforcement dans des carcasses d'enveloppes de pneumatiques. Le test courroie ainsi réalisé est donc un moyen de mesurer la résistance en fatigue-fretting-corrosion des fils constitutifs des câbles incorporés dans la courroie.

II. EXEMPLES DE REALISATION

Dans tout ce qui suit et sauf indication différente spécifique, tous les % indiqués sont des % en poids.

II-1. Nature et propriétés des fils en acier

Pour la réalisation des exemples de câbles conformes ou non conformes à l'invention, on utilise des fils fins en acier écroui dont le diamètre ϕ varie de 0,17 à 0,20 mm environ, ces fils étant soit en acier au carbone soit en acier inoxydable.

La composition chimique des aciers de départ est donnée dans le tableau 1 ci-après, l'acier référencé "T" étant l'acier au carbone, un acier perlitique connu comportant 0,7% de carbone (norme USA AISI 1069), les aciers référencés "A", "B" ou "C" étant des aciers inoxydables de différentes nuances (normes USA AISI 316, 202 ou 302). Les valeurs indiquées pour chacun des éléments cités (C, Cr, Ni, Mn, Mo, Si, Cu, N) sont des % en poids, le reste des aciers étant constitué de fer et des impuretés inévitables habituelles, et la présence d'un tiret (-) dans ce tableau 1 indiquant que l'élément correspondant n'est présent qu'à l'état résiduel. On entend ici par acier inoxydable un acier comportant au moins 11% de chrome et au moins 50% de fer (% en poids total d'acier inoxydable).

En partant des quatre aciers ci-dessus (T, A, B et C) et en jouant sur le taux d'écrouissage final des fils, on prépare deux groupes de fils de diamètres différents, un premier groupe de fils de diamètre moyen égal à environ 0,200 mm pour les fils d'indice 1 (fils T1, A1, B1, C1), et un second groupe de fils de diamètre moyen égal à environ 0,175 mm pour les fils d'indice 2 (fils T2, A2, B2, C2).

Pour la préparation des fils en acier ci-dessus, on met en oeuvre des méthodes connues telles que décrites par exemple dans la demande EP-A-648 891 précitée, en partant de fils commerciaux dont le diamètre initial est d'environ 0,8 mm pour l'acier A ; 0,6 mm pour l'acier B ; et 1 mm pour les aciers C et T.

Tous ces fils subissent un traitement connu de dégraissage et/ou décapage avant leur mise en oeuvre ultérieure, les fils en acier inoxydable étant en outre recouverts, par dépôt électrolytique, d'une couche de nickel d'environ 0,3 μ m (micromètre).

A ce stade, les fils ont une résistance à la rupture égale à environ 675 MPa (acier A), 975 MPa (acier B), 790 MPa (acier C), et 1150 MPa (acier T) ; leur allongement après rupture est de 35 à 45% pour les fils en aciers inoxydables, d'environ 10% pour l'acier au carbone.

On effectue ensuite sur chaque fil un dépôt de cuivre, puis un dépôt de zinc, par voie électrolytique à la température ambiante, et on chauffe ensuite thermiquement par effet Joule à 540°C pour obtenir du laiton par diffusion du cuivre et du zinc, le rapport pondéral (phase α) / (phase α + phase β) étant égal à environ 0,85. Aucun traitement thermique n'est effectué sur le fil après l'obtention du revêtement de laiton.

On effectue alors sur chaque fil un écrouissage final (i.e. après le dernier traitement thermique), par tréfilage à froid en milieu humide avec une graisse qui se présente de façon connue sous forme d'une émulsion dans de l'eau. Ce tréfilage humide est effectué de manière connue afin d'obtenir le taux d'écrouissage final noté ε dans le tableau 2 ; ε est donc calculé à partir du diamètre initial indiqué précédemment pour les fils commerciaux de départ.

Les fils en acier ainsi tréfilés ont les propriétés mécaniques indiquées dans le tableau 2, leur diamètre ϕ variant de 0,171 à 0,205 mm. Le revêtement de laiton (plus nickel s'il y a lieu) qui entoure les fils a une épaisseur très faible, nettement inférieure au micromètre, par exemple de l'ordre de 0,15 à 0,30 μm (dont environ 0,05 μm de nickel s'il y a lieu), ce qui est négligeable par rapport au diamètre ϕ des fils en acier.

Les fils A1 et B1 d'une part, A2 et B2 d'autre part sont dépourvus de martensite ou en contiennent moins de 5% (en volume). Les fils C1 et C2 à taux élevé de martensite (plus de 60% en volume) correspondent aux fils en acier inoxydable de la demande EP-A-648 891 précitée. Bien entendu, la composition de l'acier du fil en ses éléments (par exemple C, Cr, Ni, Mn, Mo) est la même que celle de l'acier du fil de départ.

On rappelle que lors du procédé de fabrication des fils, le revêtement de laiton facilite le tréfilage du fil, ainsi que le collage du fil avec le caoutchouc lors de l'utilisation du fil dans un article en caoutchouc, notamment dans une enveloppe de pneumatique. Le revêtement de nickel permet quant à lui un bon accrochage du revêtement de laiton sur l'acier inoxydable.

II-2. Réalisation des câbles

Les termes "formule" ou "structure", lorsqu'ils sont utilisés dans la présente description pour décrire les câbles, se réfèrent à la construction de ces câbles.

Les fils précédents sont ensuite assemblés en câbles, soit sous forme de torons élémentaires, soit sous forme de câbles à couches. Ces câbles, conformes ou non à l'invention, sont préparés selon des procédés et avec des dispositifs de retordage ou de câblage connus de l'homme du métier, qui ne sont pas décrits ici pour la simplicité de l'exposé.

a) Câbles (1 x 3)

En partant des fils T2, A2, B2, C2 du tableau 2 précédent, on réalise par des opérations connues de retordage 7 câbles d'acier de structure ou formule connue notée (1 x 3) consistant chacun en un toron élémentaire constitué de trois fils enroulés ensemble en hélice (direction S) selon un pas de 10 mm, en une fois c'est-à-dire au cours d'une opération unique de retordage.

Ces câbles sont référencés C-1 à C-7 et ont été préparés selon les différentes combinaisons indiquées entre crochets dans le tableau 3. Les propriétés mécaniques de ces câbles C-1 à C-7 sont également indiquées dans ce tableau 3.

Le câble C-1 de construction [3T2] (i.e. constitué de 3 fils T2) est le seul câble constitué exclusivement de fils en acier au carbone, donc non conforme à l'invention, et constitue donc le câble témoin de cette série. Pour la fabrication des câbles comportant 1 ou 2 fils en acier inoxydable, on remplace simplement, par rapport à ce câble témoin, 1 ou 2 fils T2 en acier au carbone par 1 ou 2 fils en acier inoxydable, la surface de ce(s) dernier(s) étant ainsi mise au contact de la surface du ou des autres fils T2 en acier au carbone constitutifs du câble.

Les câbles référencés C-2 à C-7 sont donc tous des câbles d'acier hybrides contenant soit un seul fil en acier inoxydable (câbles C-2, C-3 et C-4), soit deux fils en acier inoxydable (câbles C-5, C-6 et C-7). A titre d'exemple, le câble C-2 de construction [2T2+1A2] est formé de 2 fils T2 en acier au carbone au contact de 1 fil A2 en acier inoxydable (AISI 316), alors que le câble C-7 de construction [1T2 + 2C2] est constitué de 1 fil T2 en acier au carbone au contact de deux fils C2 en acier inoxydable (AISI 302).

Les câbles hybrides C-2 et C-3 d'une part, C-5 et C-6 d'autre part, sont des câbles conformes à l'invention, la microstructure de l'acier inoxydable de leurs fils comportant moins de 20% en volume de martensite.

Est également conforme à l'invention l'utilisation de chaque fil en acier inoxydable (A2, B2 ou C2) dans les câbles C-2 à C-7, pour améliorer par contact la résistance en fatigue-fretting-corrosion des fils en acier au carbone (T2), l'invention couvrant en effet l'utilisation de tout fil en acier inoxydable, y compris l'utilisation du fil C2 dont la microstructure contient plus de 70% en volume de martensite.

b) Câbles (1 + 6 + 12)

En partant des deux groupes de fils précédents (T1, A1, B1 et C1 d'une part, T2 d'autre part), on réalise à l'aide d'une machine de câblage 4 câbles à couches de structure connue notée (1+6+12) dans laquelle une âme centrale constituée d'un fil unique est entourée et au contact d'une première couche interne de six fils, elle-même entourée et au contact d'une seconde couche externe de douze fils.

Ce type de câble à couches est particulièrement destiné au renforcement d'une carcasse de pneumatique industriel. Il consiste donc en un toron constitué de 19 fils au total, un fil servant d'âme ou de coeur et les 18 autres étant enroulés autour de cette âme selon deux couches concentriques adjacentes. Un exemple particulier d'une telle structure de câble a été décrit par exemple dans la demande EP-A-362 570 précitée.

Dans ces câbles, seule la nature du fil d'âme varie, soit en acier inoxydable, soit en acier au carbone. Le fil d'âme a un diamètre de 0,200 mm environ, ce qui correspond aux fils d'indice 1. Les deux couches qui l'entourent l'âme ont le même pas d'hélice de 10 mm et le même sens d'enroulage (Z), et sont constituées au total de 18 fils en acier au carbone de diamètre 0,175 mm (fil T2).

A chaque âme de câble correspond donc une variante d'acier du tableau 1. Ces câbles sont référencés C-11 à C-14 et ont été préparés selon les différentes constructions indiquées entre

- 11 -

crochets dans le tableau 4. Le câble C-11 de construction [1T1+6T2+12T2] est le seul câble constitué exclusivement de fils en acier au carbone et constitue donc le câble témoin de cette série. Les câbles référencés C-12 à C-14 sont tous des câbles d'acier hybrides comportant comme fil d'âme un fil en acier inoxydable : à titre d'exemple, le câble C-12 de construction [1A1+6T2+12T2] est formé de 1 fil A1 en acier inoxydable (AISI 316) au contact de six fils T2 en acier au carbone formant la première couche interne elle-même entourée d'une seconde couche externe de 12 fils T2.

Les propriétés mécaniques de ces câbles sont également indiquées dans le tableau 4. On constate que la force à rupture des différents câbles est pratiquement identique, même dans les cas où les fils en acier inoxydable ont une résistance plus faible (cas des fils en acier A et B), ceci en raison de la très faible proportion de fils en acier inoxydable qui est utilisée (1 seul fil inoxydable pour 19 fils au total).

Les câbles hybrides C-12 et C-13 sont des câbles conformes à l'invention, la microstructure de l'acier inoxydable de leurs fils comportant moins de 20% en volume de martensite.

Est également conforme à l'invention l'utilisation de chaque fil en acier inoxydable (A1, B1 ou C1) dans les câbles C-12 à C-14, pour améliorer par contact la résistance en fatigue-fretting-corrosion des fils T2 en acier au carbone de la couche interne, l'invention couvrant en effet l'utilisation du fil C1 dont la microstructure contient plus de 60% en volume de martensite.

Est également conforme à l'invention la méthode pour améliorer dans les câbles d'acier C-12 à C-14 la résistance en fatigue-fretting-corrosion des fils T2 en acier au carbone de la couche interne, cette méthode consistant lors de la fabrication desdits câbles à incorporer, par substitution d'un fil d'âme en acier au carbone, un fil d'âme en acier inoxydable et à mettre ainsi la surface de ce dernier au contact de la surface des 6 fils T2 en acier au carbone qui entourent le fil d'âme en acier inoxydable.

c) Câbles (1 + 6 + 11)

En partant des groupes de fils précédents (T1 et B1 d'une part, T2 d'autre part), on réalise à l'aide de la même machine de câblage que précédemment 2 câbles à couches de structure connue (1+6+11), également particulièrement destinés au renforcement d'une carcasse de pneumatique industriel, dans laquelle une âme centrale constituée d'un fil unique est entourée et au contact d'une première couche interne de six fils, elle-même entourée et au contact d'une seconde couche externe de onze fils. Ces câbles à couches consistent donc en un toron constitué de 18 fils au total, un fil servant d'âme ou de coeur et les 17 autres étant enroulés autour de cette âme selon deux couches concentriques adjacentes, la dernière couche étant dite non saturée.

Dans ces câbles, seule la nature du fil d'âme varie, soit en acier inoxydable (âme B1), soit en acier au carbone (âme T1). Le fil d'âme a un diamètre de 0,200 mm environ, ce qui correspond aux fils d'indice 1. La première couche qui entoure l'âme a un pas d'hélice de 5,5 mm, et la seconde couche (couche externe) un pas d'hélice de 11 mm ; les deux couches ont le même

sens d'enroulage (Z) et sont donc constituées au total de 17 fils en acier au carbone de diamètre 0,175 mm (fil T2).

Ces câbles sont référencés C-15 et C-16 et ont été préparés selon les différentes constructions indiquées entre crochets dans le tableau 4. Le câble C-15 de construction [1T1+6T2+11T2] est le seul câble constitué exclusivement de fils en acier au carbone et constitue donc le câble témoin de cette série. Le câble d'acier hybride référencé C-16 de construction [1B1+6T2+11T2] est formé de 1 fil B1 en acier inoxydable (AISI 202) au contact de six fils T2 en acier au carbone formant la première couche interne elle-même entourée d'une seconde couche externe non saturée de 11 fils T2. Les propriétés mécaniques de ces câbles, également indiquées dans le tableau 4, sont pratiquement identiques en raison de la très faible proportion de fils en acier inoxydable qui est utilisée (1 seul fil inoxydable pour 18 fils au total).

Le câble hybride C-16 est un câble conforme à l'invention, la microstructure de l'acier inoxydable de son fil d'âme comportant moins de 5% en volume de martensite. Est également conforme à l'invention l'utilisation du fil en acier inoxydable (B1) dans le câble C-16, pour améliorer par contact la résistance en fatigue-fretting-corrosion des fils T2 en acier au carbone de la couche interne. Est également conforme à l'invention la méthode pour améliorer dans le câble C-16 la résistance en fatigue-fretting-corrosion des fils T2 en acier au carbone de la couche interne, cette méthode consistant lors de la fabrication desdits câbles à incorporer, par substitution du fil d'âme en acier au carbone, un fil d'âme en acier inoxydable et à mettre ainsi ce dernier au contact des 6 fils T2 en acier au carbone qui entourent le fil d'âme en acier inoxydable.

II-3. Endurance des câbles

A) Test en flexion rotative

Cet essai a pour but de montrer l'endurance améliorée des câbles d'acier hybrides, en particulier en atmosphère humide, lorsqu'ils sont constitués en partie de fils en acier inoxydable, le reste étant constitué de fils en acier au carbone. Les câbles C-1 à C-7 ont été soumis au test de flexion rotative décrit au § I-4. Les résultats sont donnés dans le tableau 5 ; on a noté qu'à chaque fois, la casse était enregistrée sur un fil en acier au carbone.

La contrainte σ_d est la limite d'endurance correspondant à une probabilité de rupture de 50% dans les conditions du test : elle est donnée à la fois en unités absolues (MPa) et en unités relatives (u.r.). On note une nette amélioration pour tous les exemples conformes à l'invention, σ_d étant augmentée de 10 à 20% sur les câbles C-2 à C-7, par rapport au câble témoin C-1 ne contenant que des fils en acier au carbone. Un examen visuel des différents fils des câbles testés montre par ailleurs que les phénomènes d'usure sont quasiment absents dans tous les cas, et que par conséquent c'est essentiellement une augmentation de la résistance en fatigue-corrosion des fils en acier au carbone qui est responsable de ces résultats améliorés.

En outre, on n'observe pas après le test, dans ces câbles C-2 à C-7, de traces de corrosion particulières sur les fils en acier au carbone qui étaient au contact des fils en acier inoxydable : ce résultat est inattendu pour l'homme du métier qui pouvait craindre, dans un tel

environnement humide, une corrosion accélérée et rédhibitoire des fils en acier au carbone, en raison de la présence-même de ces fils en acier inoxydable et d'effets dits "de pilé" ou "de couplage" bien connus en métallurgie.

- 5 Cet essai a été mis en oeuvre sur des torons élémentaires de 3 fils, mais il va de soi que l'invention concerne tout type de toron élémentaire de formule $(1 \times N)$ consistant en un groupe unitaire de N fils ($N \geq 2$) enroulés ensemble en hélice en une seule opération de câblage, comportant au contact d'un ou plusieurs fil(s) en acier au carbone au moins un fil en acier inoxydable dont la microstructure contient moins de 20% en volume de martensite. Dans un
10 tel toron, N pourrait atteindre plusieurs dizaines de fils, par exemple 20 à 30 fils voire plus ; de préférence, N varie de 2 à 5.

- Bien entendu, l'invention concerne aussi tout toron de formule simple (i.e. contenant un petit nombre de fils) du type $(P + Q)$ - avec $P \geq 1$; $Q \geq 1$; de préférence $P + Q$ variant de 3 à 6 -
15 obtenu par assemblage d'au moins un toron élémentaire (ou fil unitaire) avec au moins un autre toron élémentaire (ou fil unitaire), les fils dans un tel toron de formule $(P + Q)$ n'étant donc pas enroulés ensemble en hélice au cours d'une seule opération de retordage, contrairement au toron dit élémentaire $(1 \times N)$ décrit précédemment ; on citera par exemple des torons de formule $(2 + 1)$, $(2 + 2)$, $(2 + 3)$ ou encore $(2 + 4)$.

- 20 L'invention concerne aussi tout câble d'acier multi-torons (assemblage de plusieurs torons) dont au moins un toron est conforme à l'invention, ainsi que l'utilisation d'un fil en acier inoxydable, dans un tel câble multi-torons, pour améliorer par contact la résistance en fatigue-fretting-corrosion de fils en acier au carbone.

25 B) Test courroie

- Cet essai a pour but de montrer l'augmentation de la résistance en fatigue-fretting-corrosion de
30 fils en acier au carbone dans des câbles d'acier hybrides formés de fils en acier au carbone et de fils en acier inoxydable, ceci grâce au contact entre acier au carbone et acier inoxydable.

- Il doit être noté ici que les divers revêtements, très minces, pouvant être présents sur les fils en acier inoxydable ou sur les fils en acier au carbone, comme par exemple les revêtements de nickel et/ou de laiton précédemment décrits, sont sans incidence sur les résultats du test
35 courroie, lesdits revêtements étant enlevés très rapidement, dès les premiers cycles de frottement entre les fils.

1) câbles $(1 + 6 + 12)$:

- 40 Les câbles C-11 à C-14 ont été soumis au test courroie décrit au § I-5, en mesurant la force-rupture initiale et la force-rupture résiduelle (valeurs moyennes) pour chaque type de fil, selon la position du fil dans le câble et pour chacun des câbles testés. La déchéance ΔF_m est donnée en % dans le tableau 6, à la fois pour les fils d'âme (niveau repéré N0), pour les fils de la première couche interne (niveau repéré N1), et pour les fils de la seconde couche externe
45 (niveau repéré N2). Les déchéances ΔF_m globales ont été également mesurées sur les câbles eux-mêmes, et non sur les fils pris isolément.

A la lecture du tableau 6, on constate les résultats suivants:

- la déchéance des fils d'âme en acier inoxydable (niveau N0 ; $\Delta F_m = 0$ à 5,1%) est très nettement inférieure à celle du fil d'âme en acier au carbone ($\Delta F_m = 29,4\%$) ; ceci est observé quel que soit le fil en acier inoxydable utilisé, donc même lorsque la microstructure de l'acier inoxydable est pratiquement dépourvue de martensite (moins de 5% en volume pour les câbles C-12 et C-13), ce qui constitue déjà un résultat inattendu;

- de manière encore plus inattendue, les fils en acier au carbone de la couche interne (couche N1) - qui étaient dans le câble au contact d'un fil d'âme en acier inoxydable - ont nettement mieux résisté au test : leur déchéance ΔF_m (8,7 à 10,4%) est en moyenne 60% plus faible que celle des fils de la même couche N1 du câble témoin C-11 (23,7%); on note ici encore que l'amélioration est sensiblement identique quel que soit le type de fil en acier inoxydable utilisé, c'est-à-dire que ce dernier contienne ou non de la martensite;

- toutes les améliorations ci-dessus se répercutent sur la performance et l'endurance des câbles eux-mêmes: pour les câbles C-12 à C-14, la déchéance globale ΔF_m (8,4 à 10,4%) est 30% plus faible que celle du câble témoin (15,2%);

- enfin, la déchéance des fils de la seconde couche (niveau N2) est sensiblement identique (ΔF_m variant de 8,8 à 11%) quel que soit le câble testé, ce qui constitue un résultat attendu dans la mesure où l'environnement de ces fils était le même quel que soit le câble testé.

Corrélativement aux résultats ci-dessus, un examen visuel des différents fils montre que les phénomènes d'usure, qui résultent du frottement répété des fils entre eux, sont nettement réduits dans les câbles C-12 à C-14 : ceci est non seulement vrai sur le fil d'âme en acier inoxydable à taux élevé de martensite, mais également sur les autres fils d'âme en acier inoxydable dont la microstructure est pratiquement dépourvue de martensite ; qui plus est, et de manière surprenante, cette usure moindre est également constatée sur les fils en acier au carbone de la couche interne (couche N1) dont la surface était au contact de celle du fil d'âme en acier inoxydable.

2) câbles (1 + 6 + 11):

Les câbles C-15 et C-16 ont été soumis au test courroie dans les mêmes conditions que précédemment. La déchéance ΔF_m est donnée en % dans le tableau 6, à la fois pour les fils d'âme (niveau repéré N0), pour les fils de la première couche interne (niveau repéré N1), et pour les fils de la seconde couche externe (niveau repéré N2). Les déchéances ΔF_m globales ont été mesurées sur les câbles eux-mêmes, et non sur les fils pris isolément.

A la lecture du tableau 7, on constate des résultats aussi bons que précédemment, à savoir:

- 15 -

- la déchéance du fil d'âme en acier inoxydable (niveau N0 ; $\Delta F_m = 3,7\%$) est très nettement inférieure à celle du fil d'âme en acier au carbone ($\Delta F_m = 15,8\%$);

- les fils en acier au carbone de la couche interne (couche N1) - qui étaient dans le câble au contact du fil d'âme en acier inoxydable - ont nettement mieux résisté au test : leur déchéance ΔF_m (8,3%) est en moyenne pratiquement deux fois plus faible que celle des fils de la même couche N1 du câble témoin C-11 (15,5%) comportant le fil d'âme en acier au carbone;

- enfin, la déchéance des fils de la seconde couche (niveau N2) est sensiblement identique (ΔF_m : 9 ou 11%) quel que soit le câble testé, ce qui est normal puisque l'environnement de ces fils est le même que le câble soit conforme ou non à l'invention.

Comme pour l'essai précédent, un examen visuel des différents fils montre que les phénomènes d'usure, qui résultent du frottement répété des fils entre eux, sont nettement réduits dans le câble C-16 par rapport au câble C-15 ; ceci est non seulement vrai sur le fil d'âme en acier inoxydable, dont la microstructure est pratiquement dépourvue de martensite, mais encore, de manière surprenante, sur les fils en acier au carbone de la couche interne (couche N1) qui étaient au contact du fil d'âme en acier inoxydable.

La présence d'un fil d'âme en acier inoxydable, en réduisant de manière inattendue les phénomènes de fatigue entre l'âme et les fils de la première couche, améliore donc le comportement global du câble d'acier. De plus, l'usure réduite entre l'âme et la première couche a pour conséquence avantageuse de réduire sensiblement les risques de coincement des fils et de déséquilibre de tension qui peuvent en résulter.

Ces essais décrivaient des câbles à couches de structure (1+6+12) et (1+6+11) mais l'invention concerne aussi tout type de câble à couche(s), fretté ou non fretté, comportant au contact d'un ou plusieurs fil(s) en acier au carbone au moins un fil en acier inoxydable dont la microstructure contient moins de 20% en volume de martensite, un tel câble à couche(s) ayant en particulier la structure générale (X+Y+Z) consistant en une âme de X fil(s) entourée et au contact d'au moins une première couche de Y fils éventuellement elle-même entourée d'une seconde couche de Z fils, avec de préférence X variant de 1 à 4, Y de 3 à 12, Z de 8 à 20 le cas échéant.

A titre d'exemple, pour un tel câble, on a dans la première couche (saturée ou non saturée): Y = 4 ou 5 ou 6 si X = 1 ; Y = 6 ou 7 ou 8 si X = 2 ; Y = 8 ou 9 ou 10 si X = 3 ; Y = 9 ou 10 ou 11 si X = 4, cette première couche pouvant être unique (dans ce cas Z = 0) ou au contraire entourée elle-même d'une seconde couche (saturée ou non saturée) constituée de Z fils, avec par exemple Z = 11 ou 12 si Y = 6 ; Z = 12 ou 13 si Y = 7 ; Z = 13 ou 14 si Y = 8 ; Z = 14 ou 15 si Y = 9, les pas et/ou les sens d'enroulement et/ou les diamètres des fils étant identiques ou différents d'une couche à l'autre, un tel câble pouvant être éventuellement fretté par un fil enroulé en hélice autour de la dernière couche.

Dans un tel câble à couche(s), selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, l'âme centrale est constituée d'un ou plusieurs fil(s) en acier inoxydable entouré(s) et au contact d'au moins une première couche de fils en acier au carbone. En particulier, l'avantage d'un câble à couche(s) dont l'âme est constitué d'un seul fil en acier inoxydable, tel que par exemple les câbles de formule (1+6+12) ou (1+6+11) décrits aux essais précédents, doit être souligné : le fil d'âme, compte-tenu de sa position dans le câble, étant moins sollicité lors de l'opération de câblage, il n'est pas nécessaire pour ce fil d'employer des compositions particulières d'acier inoxydable offrant une ductilité en torsion élevée.

Un autre problème connu concernant l'utilisation de fils en acier inoxydable dans des câbles pour pneumatiques est lié au fait que le laiton, utilisé pour le collage du câble avec le caoutchouc, est en général plus difficile à déposer sur un fil en acier inoxydable que sur un fil en acier au carbone, d'où la nécessité de déposer une couche intermédiaire, par exemple une couche de nickel. Or, pour un câble à couche(s) ne comportant qu'une âme en acier inoxydable - qui n'est donc pas dans le cas général en contact direct avec le caoutchouc -, les opérations de laitonage et de nickelage peuvent être supprimées, ce qui réduit les coûts de fabrication et d'utilisation des fils en acier inoxydable. Le fil peut alors être simplement tréfilé par tréfilage à sec, ou par tréfilage humide dans une huile minérale.

C) Essais en pneumatique

Cet essai a pour but de montrer que l'utilisation dans un câble d'acier d'un seul fil en acier inoxydable que l'on met au contact de deux fils en acier au carbone, pour améliorer la résistance en fatigue-fretting-corrosion de ces derniers, et donc l'endurance du câble lui-même, permet d'augmenter de manière notable la longévité de la carcasse d'une enveloppe de pneumatique, ce résultat étant obtenu que la microstructure de l'acier inoxydable contienne ou non de la martensite.

Dans cet essai, on réalise quatre enveloppes de pneumatiques P-1, P-2, P-3, P-4 dont la carcasse radiale, constituée d'une seule nappe radiale, est renforcée respectivement avec les câbles C-1, C-2, C-3 et C-4. L'enveloppe P-1 constitue donc l'enveloppe témoin de ces essais. On monte ces enveloppes sur des jantes connues identiques et on les gonfle à la même pression avec de l'air saturé en humidité. On fait ensuite rouler ces enveloppes sur une machine de roulage automatique, sous la même surcharge et à la même vitesse, jusqu'à la rupture des câbles (rupture de l'armature carcasse).

On constate alors que les différentes enveloppes parcourent la distance qui suit (base 100 pour l'enveloppe témoin):

P-1 :	100 ;
P-2 :	220 ;
P-3 :	280 ;
P-4 :	220 .

Les enveloppes renforcées conformément à l'invention parcourent donc une distance de deux à pratiquement trois fois supérieure à celle de l'enveloppe témoin.

En conséquence, comme le démontrent les différents exemples de réalisation qui précèdent, l'invention permet d'améliorer de manière importante l'endurance des câbles d'acier destinés notamment aux articles en matière plastique et/ou en caoutchouc, en particulier aux enveloppes de pneumatiques, ainsi que la durée de vie de ces articles eux-mêmes. En mettant
5 au contact, dans ces câbles d'acier, la surface d'un fil en acier au carbone avec la surface d'un fil en acier inoxydable, même lorsque des revêtements sont présents à la surface de ces fils en couche très mince ou ultra-mince, on améliore de manière inattendue la résistance en fatigue-fretting-corrosion du fil en acier au carbone.

10 On a trouvé ainsi comment augmenter à moindre coût, voire avec un surcoût négligeable dans certains cas, la longévité des câbles d'acier pour pneumatiques et celle des pneumatiques qu'ils renforcent.

Alors que les fils en acier inoxydable étaient utilisés selon EP-A-648 891 pour leurs propres
15 propriétés de résistance à la traction, à la fatigue et à la corrosion, les fils en acier inoxydable ne sont plus utilisés, conformément à la présente invention, que pour améliorer par contact les propriétés de résistance à la fatigue des autres fils en acier au carbone avec lesquels ils sont câblés.

20 La résistance en traction des câbles de l'invention peut ainsi être assurée essentiellement par des fils en acier au carbone, de préférence majoritaires. Les fils en acier inoxydable ne contribuant que faiblement voire de manière quasi-négligeable à la résistance en traction des câbles, les propriétés mécaniques de ces fils en acier inoxydable ne sont pas critiques. Elles ne
25 sont pas critiques en ce sens que la composition et la microstructure de l'acier inoxydable ne sont plus dictées, comme cela était le cas dans les câbles formés de fils en acier inoxydable de l'art antérieur, par des exigences de résistance mécanique. Un large éventail de compositions d'acier inoxydable est ainsi possible, de manière à pouvoir optimiser les contraintes de coût et de procédé d'obtention des fils.

30 De préférence, conformément à l'invention, on a au moins une des caractéristiques suivantes qui est vérifiée par les aciers des fils constitutifs des câbles:

- l'acier au carbone comporte entre 0,5% et 1,0%, plus préférentiellement entre 0,68% et 0,95% de carbone, ces domaines de concentration représentant un bon compromis entre
35 les propriétés mécaniques requises pour le pneumatique et la faisabilité du fil ; il est à noter que dans les applications où les plus hautes résistances mécaniques ne sont pas nécessaires, qu'il s'agisse d'utilisations en pneumatique ou hors pneumatique, on pourra utiliser avantageusement des aciers au carbone dont la teneur en carbone varie entre 0,50% et 0,68%, notamment de 0,55% à 0,60%, de tels aciers étant finalement moins
40 coûteux car plus faciles à tréfiler;

- l'acier inoxydable comporte moins de 0,2% de carbone (pour la facilité de transformation), entre 16% et 20% de chrome (bon compromis entre le coût du fil et ses propriétés de corrosion), moins de 10% de nickel et moins de 2% de molybdène (de
45 manière à limiter le coût du fil);

- 18 -

- plus préférentiellement, l'acier inoxydable comporte moins de 0,12% de carbone, entre 17% et 19% de chrome, et moins de 8% de nickel, le taux de carbone étant plus préférentiellement encore au plus égal à 0,08% (pour les mêmes raisons que ci-dessus);

5 De préférence, au moins une des caractéristiques suivantes est vérifiée dans le câble conforme à l'invention:

10 - la microstructure de l'acier inoxydable comporte moins de 10%, plus préférentiellement comporte moins de 5% ou est dépourvue de martensite (% en volume), un tel acier étant moins coûteux et plus facile à transformer;

15 - les fils en acier, pour un bon compromis résistance / tenue en flexion / faisabilité, ont un diamètre ϕ compris entre 0,10 et 0,45 mm, plus préférentiellement compris entre 0,12 et 0,35 mm lorsque le câble est destiné à renforcer une enveloppe de pneumatique; encore plus préférentiellement, les fils en acier ont un diamètre ϕ allant de 0,15 à 0,25 mm, en particulier lorsque le câble est destiné à renforcer une armature carcasse d'une enveloppe de pneumatique;

20 - les fils en acier au carbone ont un taux d'écrouissage final ϵ supérieur à 2,0, de préférence supérieur à 3,0;

- les fils en acier au carbone ont une résistance en traction au moins égale à 2000 MPa, plus préférentiellement supérieure à 2500 MPa;

25 - au moins 50%, plus préférentiellement la majorité, des fils en acier sont des fils en acier au carbone; de manière encore plus avantageuse, au moins deux tiers (2/3) des fils en acier sont des fils en acier au carbone;

30 - chaque fil en acier au carbone est au contact d'au moins un fil en acier inoxydable.

Pour le renforcement de carcasses de pneumatiques industriels, l'invention est de préférence mise en oeuvre avec des câbles de structure (1+6+12) ou (1+6+11), en particulier lorsque seul le fil d'âme est en acier inoxydable.

35 Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation précédemment décrits.

C'est ainsi par exemple que l'invention concerne tout câble d'acier hybride multi-torons ("multistrand rope") dont la structure incorpore au moins un toron conforme à l'invention, en particulier au moins un toron de formule telle que décrite précédemment, du type (1 x N),
40 (P + Q) ou encore (X + Y + Z).

L'invention concerne également tout câble d'acier multi-torons hybride dont au moins un toron en acier inoxydable (i.e. constitué de fils en acier inoxydable) est au contact d'un ou plusieurs toron(s) en acier au carbone (i.e. constitué(s) de fils en acier au carbone), l'invention
45 concernant également l'utilisation d'au moins un toron en acier inoxydable, dans un tel câble multi-torons, pour améliorer par contact l'endurance en fatigue-fretting-corrosion des fils en

...

acier au carbone des autres torons.

Dans les exemples précédents, les fils en acier inoxydable comportaient un revêtement de nickel et on effectuait un laitonage avant de réaliser l'écrouissage final, mais d'autres modes de réalisation sont possibles, par exemple en remplaçant le nickel par une autre matière métallique, par exemple le cuivre, le zinc, l'étain, le cobalt ou des alliages de un ou plusieurs de ces composés. D'autre part, le nickel était déposé en couche relativement épaisse (environ 0,3 μm avant écrouissage), mais des couches ultra-minces sont suffisantes, obtenues par exemple par des dépôts dits de type "flash" (par exemple d'épaisseur 0,01 à 0,03 μm avant tréfilage, soit 0,002 à 0,006 μm après tréfilage).

L'écrouissage final pourrait être également réalisé sur un fil dit "clair", i.e. dépourvu de revêtement métallique, qu'il s'agisse d'un fil en acier inoxydable ou d'un fil en acier au carbone. On a constaté que les résultats au test courroie et au test de flexion rotative étaient sensiblement identiques, que les fils en acier inoxydable ou en acier au carbone soient clairs ou au contraire revêtus de leurs revêtements respectifs.

Bien entendu, les fils en acier au carbone pourraient eux aussi être recouverts d'une fine couche métallique autre que du laiton, ayant par exemple pour fonction d'améliorer la résistance à la corrosion de ces fils et/ou leur adhésion au caoutchouc, par exemple une fine couche de Co, Ni, Zn, Al, d'alliage Al-Zn, d'un alliage de deux ou plus des composés Cu, Zn, Ni, Co, Sn, tel que par exemple un alliage ternaire Cu-Zn-Ni contenant en particulier de 5 à 15% de nickel, une telle couche métallique pouvant être obtenue notamment par des techniques de dépôt du type "flash" tel que décrit précédemment.

Les câbles en acier hybrides de l'invention peuvent d'autre part, sans que l'esprit de l'invention soit modifié, contenir des fils de diamètres ou de natures différents, par exemple des fils en aciers inoxydables de compositions différentes ou des fils en aciers au carbone de compositions différentes ; ils peuvent aussi contenir des fils métalliques autres que des fils en acier au carbone ou en acier inoxydable, en plus de ces derniers, ou encore des fils non métalliques comme des fils en matières minérales ou organiques. Les câbles de l'invention peuvent aussi comporter des fils préformés, par exemple ondulés, destinés à aérer plus ou moins la structure des câbles et à augmenter leur pénétrabilité par des matières plastiques et/ou en caoutchouc, les périodes de préformation ou d'ondulation de tels fils pouvant être inférieures, égales ou supérieures au pas des câbles eux-mêmes.

Tableau 1

Acier	AISI	C	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Cu	N
T	1069	0,7	-	-	0,5	-	0,2	-	-
A	316	0,03	17,5	12,6	0,7	2,4	0,5	0,2	0,03
B	202	0,08	18,1	5,4	9,2	-	0,6	-	0,03
C	302	0,08	18,4	8,8	0,8	0,2	0,7	0,4	0,05

Tableau 2

Fil	Acier	ϵ	ϕ	Martensite (%)	F _m (N)	A (%)	R _m (MPa)
T1	T	3,2	0,200	0	82	1,0	2625
A1	A	2,7	0,205	< 5	61	1,7	1839
B1	B	2,2	0,203	< 5	67	2,4	2057
C1	C	3,2	0,199	> 60	78	1,1	2502
T2	T	3,5	0,175	0	69	1,0	2876
A2	A	3,1	0,174	< 5	43	1,6	1793
B2	B	2,5	0,173	< 5	50	2,1	2118
C2	C	3,5	0,171	> 70	62	1,0	2876

Tableau 3

Câble	Construction	F _m (N)	A (%)	R _m (MPa)
C-1	[3 T2]	202	1,9	2835
C-2	[2 T2 + 1 A2]	177	1,5	2489
C-3	[2 T2 + 1 B2]	185	2,0	2595
C-4	[2 T2 + 1 C2]	197	1,8	2760
C-5	[1 T2 + 2 A2]	146	1,6	2209
C-6	[1 T2 + 2 B2]	168	1,9	2368
C-7	[1 T2 + 2 C2]	191	1,8	2680

Tableau 4

Câble	Construction	F _m (N)	A (%)	R _m (MPa)
C-11	[1 T1 + 6 T2 + 12 T2]	1237	1,8	2628
C-12	[1 A1 + 6 T2 + 12 T2]	1243	1,6	2635
C-13	[1 B1 + 6 T2 + 12 T2]	1245	1,9	2680
C-14	[1 C1 + 6 T2 + 12 T2]	1275	1,9	2705
C-15	[1 T1 + 6 T2 + 11 T2]	1177	2,2	2683
C-16	[1 B1 + 6 T2 + 11 T2]	1116	1,8	2536

Tableau 5

Câble	σ_d (MPa)	σ_d (u. r.)
C-1	400	100
C-2	454	114
C-3	438	110
C-4	445	111
C-5	475	119
C-6	468	117
C-7	478	120

Tableau 6

Câble	ΔF_m (%)			
	N0	N1	N2	Câble
C-11	29,4	23,7	9,4	15,2
C-12	5,1	8,7	9,4	9
C-13	0	9,3	8,8	8,4
C-14	0,6	10,4	11	10,4
C-15	15,8	15,5	8,4	11,1
C-16	3,7	8,3	10,1	9,1

REVENDICATIONS

1. Câble d'acier hybride caractérisé en ce qu'il comporte, au contact d'un ou plusieurs fil(s) en acier au carbone, au moins un fil en acier inoxydable dont la microstructure contient moins de 20% de martensite (% en volume).
2. Câble selon la revendication 1 dans lequel la microstructure de l'acier inoxydable comporte moins de 5% ou est dépourvue de martensite.
3. Câble selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 dans lequel l'acier au carbone comporte entre 0,68% et 0,95% de carbone (% en poids).
4. Câble selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'acier inoxydable comporte moins de 0,2% de carbone, entre 16% et 20% de chrome, moins de 10% de nickel et moins de 2% de molybdène (% en poids).
5. Câble selon la revendication 4, dans lequel l'acier inoxydable comporte moins de 0,12% de carbone, entre 17% et 19% de chrome, et moins de 8% de nickel.
6. Câble selon la revendication 5, l'acier inoxydable comportant au plus 0,08% de carbone.
7. Câble selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dont chaque fil en acier a un diamètre entre 0,12 et 0,35 mm.
8. Câble selon la revendication 7, dont chaque fil en acier au carbone a un taux d'érouissage final ε supérieur à 2, de préférence supérieur à 3.
9. Câble selon la revendication 8, dont chaque fil en acier au carbone a une résistance en traction au moins égale à 2000 MPa, de préférence supérieure à 2500 MPa.
10. Câble selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dont les fils en acier inoxydable sont recouverts d'une couche de nickel.
11. Câble selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dont les fils en acier au carbone ou en acier inoxydable sont recouverts d'une couche de laiton.
12. Câble selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel chaque fil en acier au carbone est au contact d'au moins un fil en acier inoxydable.
13. Câble selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel au moins 50% des fils en acier sont des fils en acier au carbone.

14. Câble selon la revendication 13 du type toron élémentaire de structure (1 x N) consistant en un groupe de N fils ($N \geq 2$) enroulés ensemble en hélice, chaque fil en acier au carbone étant au contact d'au moins un fil en acier inoxydable.
15. Câble selon la revendication 13 du type câble à couche(s) de structure (X+Y+Z) consistant en une âme de X fil(s) entourée d'au moins une première couche de Y fils elle-même éventuellement entourée d'une seconde couche de Z fils, avec de préférence X variant de 1 à 4, Y de 3 à 12, Z de 8 à 20 le cas échéant.
16. Câble selon la revendication 15 du type câble à couche(s), dont l'âme centrale est constituée d'un ou plusieurs fil(s) en acier inoxydable entouré(s) et au contact d'au moins une première couche de fils en acier au carbone.
17. Câble à couches selon la revendication 16 de structure (1+6+11) ou (1+6+12), dont l'âme centrale est constituée d'un fil en acier inoxydable entouré et au contact d'une première couche de 6 fils en acier au carbone elle-même entourée d'une seconde couche de 11 ou 12 fils, respectivement, en acier au carbone.
18. Méthode pour améliorer dans un câble d'acier la résistance en fatigue-fretting-corrosion d'un ou plusieurs fil(s) en acier au carbone, caractérisée en ce que, lors de la fabrication dudit câble, on lui incorpore au moins un fil en acier inoxydable de manière à le mettre au contact de ce(s) fil(s) en acier au carbone.
19. Méthode selon la revendication 18 dans laquelle la microstructure de l'acier inoxydable contient moins de 20% de martensite (% en volume).
20. Méthode selon la revendication 19 dans laquelle la microstructure de l'acier inoxydable contient moins de 5% ou est dépourvue de martensite.
21. Utilisation dans un câble d'acier d'au moins un fil en acier inoxydable pour améliorer par contact la résistance en fatigue-fretting-corrosion d'un ou plusieurs fil(s) en acier au carbone.
22. Utilisation selon la revendication 21 dans laquelle la microstructure de l'acier inoxydable contient moins de 20% de martensite (% en volume).
23. Utilisation selon la revendication 22 dans laquelle la microstructure de l'acier inoxydable contient moins de 5% ou est dépourvue de martensite.
24. Utilisation d'un câble selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 pour le renforcement d'un article en matière plastique et/ou en caoutchouc, notamment d'une enveloppe de pneumatique.
25. Article en matière plastique et/ou en caoutchouc renforcé par un câble conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 17.

26. Article en caoutchouc selon la revendication 25 consistant en une nappe d'armature carcasse pour enveloppe de pneumatique.

27. Article en caoutchouc selon la revendication 25 consistant en une enveloppe de pneumatique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/01462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D07B1/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D07B B60C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 96 11812 A (MICHELIN & CIE) 25 April 1996</p> <p>see page 25, line 19 - line 30 see claims 1,2,10,14,15,22,23 -----</p>	<p>1,4,7, 10,11, 18,21, 24-27</p>

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 June 1998

Date of mailing of the international search report

09/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goodall, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/01462

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9611812 A	25-04-1996	FR 2725730 A	19-04-1996
		AU 3653495 A	06-05-1996
		BR 9509320 A	14-10-1997
		CA 2198034 A	25-04-1996
		EP 0785876 A	30-07-1997
		PL 319658 A	18-08-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De .de Internationale No

PCT/EP 98/01462

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 D07B1/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 D07B 860C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>WO 96 11812 A (MICHELIN & CIE) 25 avril 1996</p> <p>voir page 25, ligne 19 - ligne 30 voir revendications 1,2,10,14,15,22,23 -----</p>	<p>1,4,7, 10,11, 18,21, 24-27</p>

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 juin 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/07/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Goodall, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de Internationale No

PCT/EP 98/01462

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9611812 A	25-04-1996	FR 2725730 A	19-04-1996
		AU 3653495 A	06-05-1996
		BR 9509320 A	14-10-1997
		CA 2198034 A	25-04-1996
		EP 0785876 A	30-07-1997
		PL 319658 A	18-08-1997